

دراسة توصيفية لعينات من الزيوليت السوري

الدكتور عقل رومية *

الدكتور إبراهيم راهب **

(قبل للنشر في 2003/5/7)

□ الملخص □

أجريت الدراسة على أربع عينات من الزيوليت الطبيعي ، والتي حصلنا عليها عن طريق المؤسسة العامة للجيولوجيا بدمشق، وهي تحمل الأرقام TS-7, TS-9, TS-14, TS-18 وهي مأخوذة من الطبقة البيروكلاستية الممتدة بين منطقة السيس وتلال مكحيلات. تمت دراسة العينات باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية X.R.D، تبين أن العينات تحتوي على الزيوليت الطبيعي الأنالسيم بنسب مختلفة بالإضافة إلى بعض الفلزات الأخرى كالغضار والفلسبار وأن العينة TS-14 تحتوي على نسبة عالية من الكالسيت. واستخدمت تقنية التحليل الحراري التفاضلي DTA وتبين أن البنية البلورية للزيوليت تتخرب حوالي الدرجة 830°C ، وأن الكالسيت يتفكك حوالي الدرجة 760°C ، وأن العينات تفقد جزيئات الماء الموجودة فيها بشكل تدريجي. تم تحديد السطح النوعي للعينات، وتبين أن العينات تمتلك سطحا نوعيا يتراوح ما بين $(66 - 100) \text{ m}^2 / \text{g}$ كما أجري التحليل الكيميائي لتحديد تركيب العينات.

* أستاذ في قسم الكيمياء بكلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء بكلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

Characterisation of Some Samples of Syrian Zeolit

Dr. Akel Rumie *

Dr. Ibrahim Raheb **

(Accepted 7/5/2003)

□ ABSTRACT □

We have studied four samples of natural zeolite obtained from G.G.E. in Damascus. These samples were taken from the extended area between Sees & M. Mountain.

We studied these samples by different techniques such as X-Rays Diffraction which showed that these samples contain ANALSIM natural Zeolite range between 30-40% beside other components (Clay and Feldspar). The sample TS-14 contains Calcite with high ratio compared with the other samples.

We also used the Differential Thermal Analysis, which showed that the crystalline structure of Zeolite gets destroyed at $830C^0$ and the calcite decomposes at $760C^0$. The samples will gradually lose water molecules at around $200C^0$.

The adsorption of Nitrogen gas at 77K was also studied to determine the specific surface area of the samples, which ranged from 66 to 100 square meter per gram.

Chemical analysis was performed to determine the chemical structure of the samples.

*Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Associate Professor, Department Of Chemistry, Faculty Of Science-Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تعتبر الزيوليتات من المركبات الهامة ، وتستخدم في الوقت الراهن على نطاق واسع في كثير من المجالات الصناعية والزراعية وذلك بسبب بنيتها الأوكسيدية المتميزة والمرتبطة مع بعضها لتشكيل مسامات داخلية مميزة في بنية هذه المركبات ، وتتمتع بسطح نوعي جيد ، ولها خواص حفزية ، وتعطيها هذه الخواص أهمية خاصة في كثير من المجالات مثل عمليات الفصل والتنقية وعمليات التبادل الشاردي. لقد ازداد الطلب العالمي على الزيوليتات وذلك بسبب زيادة إمكانية استخدامها في مجالات الصناعة والزراعة والتغذية وحماية البيئة ومجالات الطاقة. تتميز الزيوليتات الطبيعية بميزة هامة وهي كونها مادة طبيعية صرفة فلا تحتوي على مواد صناعية ضارة كبقية المواد الأخرى [1] ، ويمكن الحصول عليها بكميات كبيرة وبتكاليف زهيدة.

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يتناول مادة خام تتوفر بكميات كبيرة في القطر العربي السوري ، ولم تدخل حيز الاستثمار على الرغم من خصائصها الهامة. لذلك يهدف هذا البحث إلى توصيف هذه المادة ولاسيما من الناحية الكيميائية والفيزيائية ، حيث أن المعلومات المتوفرة عنها وعلى أهميتها لا تتعدى كونها مسحا جيولوجيا مع بعض الملاحظات العامة [2] وسيكون هذا التوصيف قاعدة هامة في معرفة واختيار الشكل الأمثل لاستثمار هذه المواد لاحقا.

تحضير العينات وطريقة العمل:

أخذت العينات المدروسة من منطقة تل السيس من آبار استكشافية مختلفة وعلى أعماق مختلفة (المخطط I). لتحضير العينات للدراسة قمنا بتكسير الكتل الصخرية ومن ثم طحنها وغربلتها واستخدمت للدراسة الحبيبات التي يتراوح قطرها ما بين $200 - 100 \mu$ بينما أخذ الجزء الذي قطره أقل من 100μ من أجل الاختبار بوساطة الأشعة السينية.

تمت دراسة العينات بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية X.R.D من نوع فيليبس الذي يستخدم مصعد من النحاس بطول موجة 1.5401 \AA ومرشح من النيكل ، ويحتوي على برنامج حاسوبي لمعالجة المعطيات الناتجة حيث أمكن تحديد المتحولات الأساسية للطيف الناتج

(زاوية الانعراج ، الأبعاد بين المستويات البلورية ، شدة الامتصاص)، واستخدم للدراسة جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA وهو من نوع NETZSCH Diff. Thermo analyzer DTA 404 EP حيث يتم تسخين العينة وهي عبارة عن مسحوق ناعم في بوتقة من البلاتين وفي جو من الهواء وذلك في مجال درجة الحرارة $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ - 1000°C بمعدل تسخين

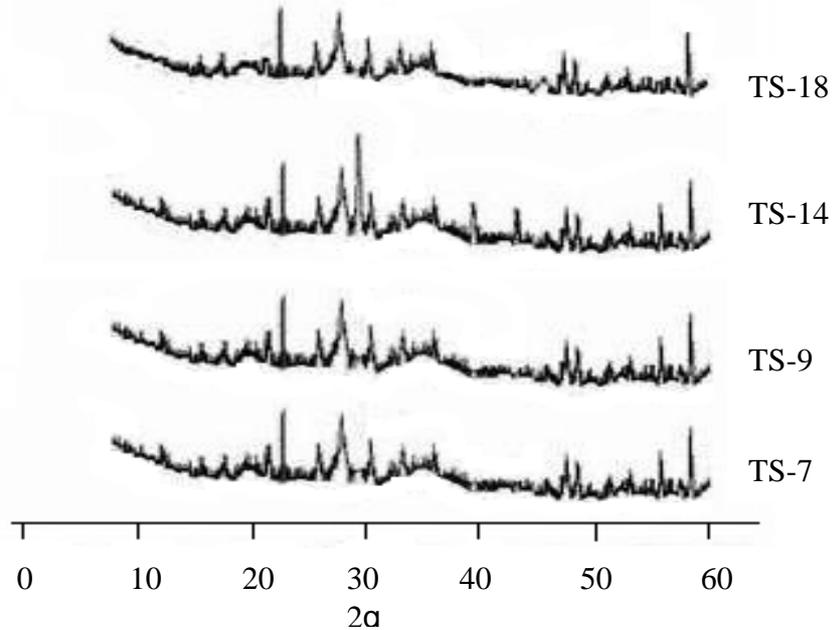
استخدم جهاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 لتحديد السطح النوعي وذلك بدراسة امتزاز الآزوت في الدرجة 77 K ، حيث تم تفريغ العينات باستخدام مضخة تفريغ ملحقة مع الجهاز والتسخين عند الدرجة 250°C لمدة ليلة كاملة. أما التحليل الكيميائي فقد تم على الشكل الآتي : في البداية تم تحديد الرطوبة الكلية للعينات وذلك بوضعها في فرن تجفيف في الدرجة 105°C وذلك حتى ثبات الوزن ومن ثم رفع درجة الحرارة حتى 200°C وأيضاً حتى ثبات الوزن.

ومن أجل تحديد العناصر المكونة للعينات أخذ 1g من كل عينة وعولج بحوالي 10 ml من HCl المركز بعد تبليل العينة بالماء المقطر ثم سخن الناتج حتى الغليان ولمدة نصف ساعة بعد ذلك تم تبريد المحلول وأضيف إليه 10 ml من الماء المقطر ومن ثم ترشيحه على ورقة ترشيح عديمة الرماد ، ثم غسل الراسب عدة مرات بالماء المقطر ووضع في بوتقة من البورسلان الموزونة مسبقا وحرق الراسب على لهب مصباح بنزن ثم وضع في فرن ترميد عند الدرجة 1100°C لمدة ثلاث ساعات وبد ذلك تم تبريد البوتقة في مجفف حتى درجة حرارة الغرفة وحسبت النسبة المئوية لـ SiO_2 من فرق الوزن. أما الرشاحة الناتجة تم تمديدها بالماء المقطر في حوجلة عيارية سعة 100 ml حتى الإشارة واستخدم هذا المحلول لتحديد بقية العناصر.

تم تحديد عنصرى البوتاسيوم والصوديوم بواسطة جهاز مطيافية اللهب. وتم تحديد مجموعة الأكاسيد R_2O_3 بطريقة الترسيب ، وذلك بعد أخذ حجم محدد من الرشاحة وترسيب الأكاسيد (Fe_2O_3 , Al_2O_3) بوجود مشعر أحمر الميتيل وذلك بتعديل المحلول بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 M حتى تغير اللون إلى الأصفر وعند ذلك تم ترشيح الراسب وحددت مجموعة الأكاسيد R_2O_3 باتتباع نفس الخطوات أثناء تحديد SiO_2 ولمعرفة كمية Fe_2O_3 أجريت تجربة بنفس الخطوات السابقة في حالة تحديد R_2O_3 وعند الحصول على مجموعة الأكاسيد والغسيل بالماء المقطر تم حل هذه الأكاسيد من جديد بواسطة HCl المركز والساخن وعوير الحديد في هذا المحلول بواسطة محلول عياري من EDTA بوجود مشعر من حمض الساليسيليك. تم تحديد الكالسيوم في الرشاحة الناتجة بعد ترسيب R_2O_3 وذلك بمعايرته بواسطة محلول عياري من EDTA بوجود مشعر ايروكروم الأسود.

النتائج:

يبين الشكل (1) المنحنيات البيانية لنتائج القياس بواسطة X.R.D



الشكل (1) : المنحنيات البيانية لنتائج القياس بواسطة الأشعة السينية

اعتمادا على قيم q المأخوذة من هذه المنحنيات ومقارنتها مع المنحنيات القياسية للفلزات تم تحديد d التي تمثل الأبعاد بين المستويات البلورية وترتبط q و d مع بعضهما بعلاقة براغ [3]، ومن خلال ذلك حصلنا على الجدول (1).

أما بالنسبة للتركيب الكمي لكل من الفلزات المكونة للعينات المدروسة فقد استخدم برنامج حاسوبي يعتمد على مقارنة مساحة القمم التابعة لكل فلز في طيف الأشعة السينية على اعتبار أن نسبة المادة المتبلورة في العينة هي 100%. (المواد المتبلورة في العينة هي أنالسيم + غضار + فلديسبار + كالسيت). يبين الجدول (2) نتائج الحسابات المذكورة، وبالنسبة للتحليل الكيميائي فقد تم حساب نسبة الأكاسيد المختلفة على أساس العينة الجافة كما أفردهمودا خاصا لنسبة الرطوبة الطبيعية، كما في الجدول (3).

الجدول (1) : نتائج تحليل طيف الأشعة السينية

TS-7		TS-9		TS-14		TS-18	
2q	d	2q	d	2q	d	2q	d
12.0	6.85	12.0	6.85	12.0	6.85	-	-
15.8	5.61	15.8	5.61	15.8	5.61	15.8	5.61
17.7	5.02	17.7	5.0	17.7	5.02	17.7	5.02
21.4	4.09	21.4	4.09	21.4	4.09	-	-
22.90	3.87	22.90	3.87	22.90	3.87	22.90	3087
25.90	3.42	25.90	3.42	25.90	3.42	25.90	3.42
27.5	3.36	27.5	3.36	27.5	3.36	27.5	3.36
-	-	-	-	29.1	3.10	-	-
30.3	2.92	30.3	2.92	30.3	2.92	30.3	2.92
33.2	2.69	33.2	2.69	33.2	2.69	33.2	2.69
36.0	2.50	36.0	2.50	36.0	2.50	36.0	2.50
-	-	-	-	39.5	2.27	-	-
-	-	-	-	43.3	2.08	-	-
47.5	1.90	47.5	1.90	47.5	1.90	47.5	1.90
48.5	1.86	48.5	1.86	48.5	1.86	48.5	1.86
51.0	1.78	51.0	1.78	51.0	1.78	51.0	1.78
53.0	1.71	53.0	1.71	53.0	1.71	53.0	1.71
55.5	1.65	55.5	1.65	55.5	1.65	-	-
58.0	1.58	58.0	1.58	58.0	1.85	58.0	1.85

الجدول (2) : تركيب العينات بواسطة الأشعة السينية

العينة	اسم الفلز	الصيغة الكيميائية	النسبة المئوية %
TS-7	فلدسبار	Na,Ca,Al-silicate	50
	أنالسيم	NaAl(SiO ₈) ₂ .H ₂ O	43
	غضار	K,Fe,Al-silicate	7
TS-9	فلدسبار	Na,Ca,Al-silicate	35
	أنالسيم	Na,Al(SiO ₈) ₂ .H ₂ O	60
	غضار	K,Fe,Al-silicate	5
TS-14	فلدسبار	Na,Ca,Al-silicate	30
	أنالسيم	NaAl(SiO ₈) ₂ .H ₂ O	14
	غضار	K,Fe,Al-silicate	8
	كالسيت	CaCO ₃	48
TS-18	فلدسبار	Na,Ca,Al-silicate	35
	أنالسيم	NaAl(SiO ₈) ₂ .H ₂ O	65

الجدول (3) : نتائج التحليل الكيميائي للعينات

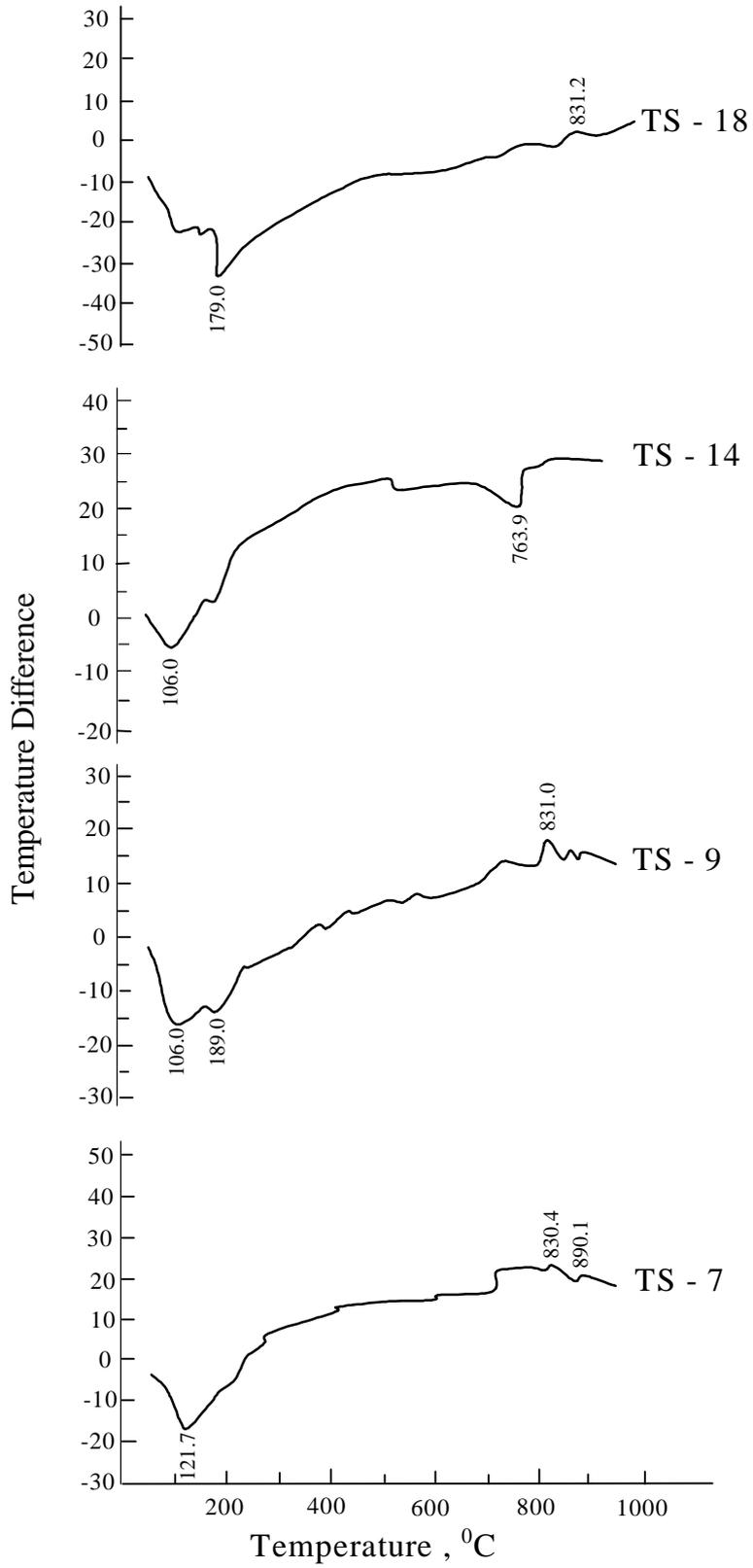
العينة	H ₂ O*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaCO ₃	المجموع
TS-7	12.3	54.5	26.4	6.0	3.6	0.88	8.4	99.78
TS-9	13.4	53.1	23.6	6.4	3.9	1.4	11.5	99.90
TS-14	12.2	25.2	18.9	4.9	1.8	1.0	48.1	99.9
TS-18	12.7	54.1	25.7	6.4	3.5	-	10.1	99.8

* الرطوبة الطبيعية

تم حساب المساحة السطحية للعينات بطريقة BET وذلك بامتزاز الأزوت في الدرجة 77K. تتمثل النتائج على الجدول (4):

الجدول (4) : المساحة السطحية للعينات

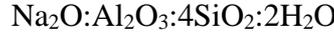
	TS-7	TS-9	TS-14	TS-18
S(BET),m ² /g	101.9	73.2	73.6	66.6



الشكل (2) : منحنيات التحليل التفاضلي الحراري DTA

المناقشة:

تبين نتائج التحليل بالأشعة السينية أن العينات تحتوي على طور بلوري وهو الزيوليت الطبيعي من نوع أنالسيم والذي له الصيغة الأوكسيدية الآتية:



وقد حصلنا على هذه النتيجة من خلال مقارنة قمم الامتصاص في الشكل (1) والمبينة في الجدول (1) مع طيف الأشعة السينية لأنالسيم النقي [4]، حيث يعطي الشكل (1) قمم الامتصاص لأنالسيم وهي :
d: 5.51, 3.43, 2.92, 2.69, 2.50, 1.90, 1.86, 1.78, 1.71

وتختلف نسبة هذا الزيوليت من عينة إلى أخرى كما هو مبين في الجدول (2)، ومن ناحية أخرى فإن العينات تحتوي على فلزات أخرى مثل الفلدسبار وذلك من خلال قمم الامتصاص الموافقة له [4] :
d : 3.36, 1.58

وتحتوي العينات الثلاث TS-18, TS-9, TS-7 على الغضار وهو عبارة عن سيليكات ألومنيوم والموافقة لقمم الامتصاص في الجدول (1)، [4] :
d : 6.85, 4.01, 1.65

وتكون نسبة الغضار قليلة في جميع العينات وهي لا تتجاوز % 8 ن وتحتوي العينة TS-14 على نسبة منخفضة من الزيوليت، الجدول (2) وعلى نسبة عالية من الكالسيت والموافقة لقمم الامتصاص في الجدول (2) [4] وهي:
d : 3.10, 2.27, 2.08

إن نتائج التحليل بالأشعة السينية وإن كانت تعطي نتائج جيدة بالنسبة للتحليل الكيفي فهي تعطي نتائج تقريبية بالنسبة للتحليل الكمي. لذلك ومن أجل إعطاء مصداقية أكبر لهذه النتائج لابد من إجراء تقاطع مع النتائج بالطرق الأخرى. إن ما يهمنا في هذا الصدد هو كمية الزيوليت الفعلية في العينات المدروسة، فحسب نتائج الأشعة السينية الجدول (2) تقدر نسبة الزيوليت بحوالي % 60 - 50 من المادة المتبلورة. لقد دلت الدراسة البتروغرافية [5] لشرائح مجهرية أخذت من نفس المنطقة الجغرافية أن نسبة المادة المتبلورة في الصخر تقع هي الأخرى في حدود % 50 مما يعني أن التقدير الأولي لكمية الزيوليت هي في حدود % 30-25 من كمية العينة ككل. يتراوح السطح النوعي للعينات المدروسة بين $70 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$ (الجدول (4))، إن نسبة % 30 - 25 للزيوليت في العينات لا يتعارض مع هذه النتائج.

نلاحظ من خلال التحليل الكيميائي الجدول (3) مايلي:

ارتفاع نسبة CaO في العينة TS-14 وهو ما يفسر انفراد هذه العينة بكمية عالية من كربونات الكالسيوم وهذا ما رأيناه عند دراسة نتائج الأشعة السينية.

تحتوي العينات TS-18, TS-9, TS-7 على نسبة عالية من SiO_2 والتي تبلغ حوالي % 54 وهذا يتوافق مع البنية السيليسية للزيوليت بالإضافة إلى وجوده في فلزات الغضار والفلدسبار وتتنخفض نسبته في العينة TS-14 وذلك نتيجة محتواها المنخفض من الزيوليت.

تبلغ نسبة أكسيد الألومنيوم في العينات TS-18, TS-9, TS-7 حوالي % 25 وتتنخفض في العينة TS-14 وذلك لنفس السبب السابق، ويتواجد الكالسيوم في جميع العينات بسبب احتوائها على الفلدسبار، بينما ترتفع نسبته بشكل كبير في العينة TS-14 (% 48) نتيجة وجود الكالسيت وهذا يتوافق مع نتائج الأشعة السينية والتحليل التفاضلي الحراري. يتواجد الحديد في جميع العينات ويمكن أن يكون على شكل أكسيد غير مرتبط، إن وجود

الصوديوم في تركيب العينات يمكن أن يشير إلى إمكانية تواجده في البنية البلورية للزيوليت ، وهذا له أهمية خاصة في عمليات التبادل الشاردي ، ويتواجد البوتاسيوم بشكل أساسي في بنية الغضار .

تبلغ نسبة الرطوبة الطبيعية في العينات حوالي 12% وهي نسبة لأبأس بها إذا أخذنا بالحسبان أن القسم الأعظم من هذه الرطوبة يتوضع ضمن المسامات ، فإذا علمنا أن نسبة الرطوبة في الزيوليتات النقية تصل إلى 35% وزنا ، أي أن رطوبة العينات المدروسة وإن كانت هذه الرطوبة غير خاصة بالزيوليت لوحده والتي تعادل ثلث هذه القيمة فإنها لا تتعارض مع احتمال كون نسبة الزيوليت تقارب 30%.

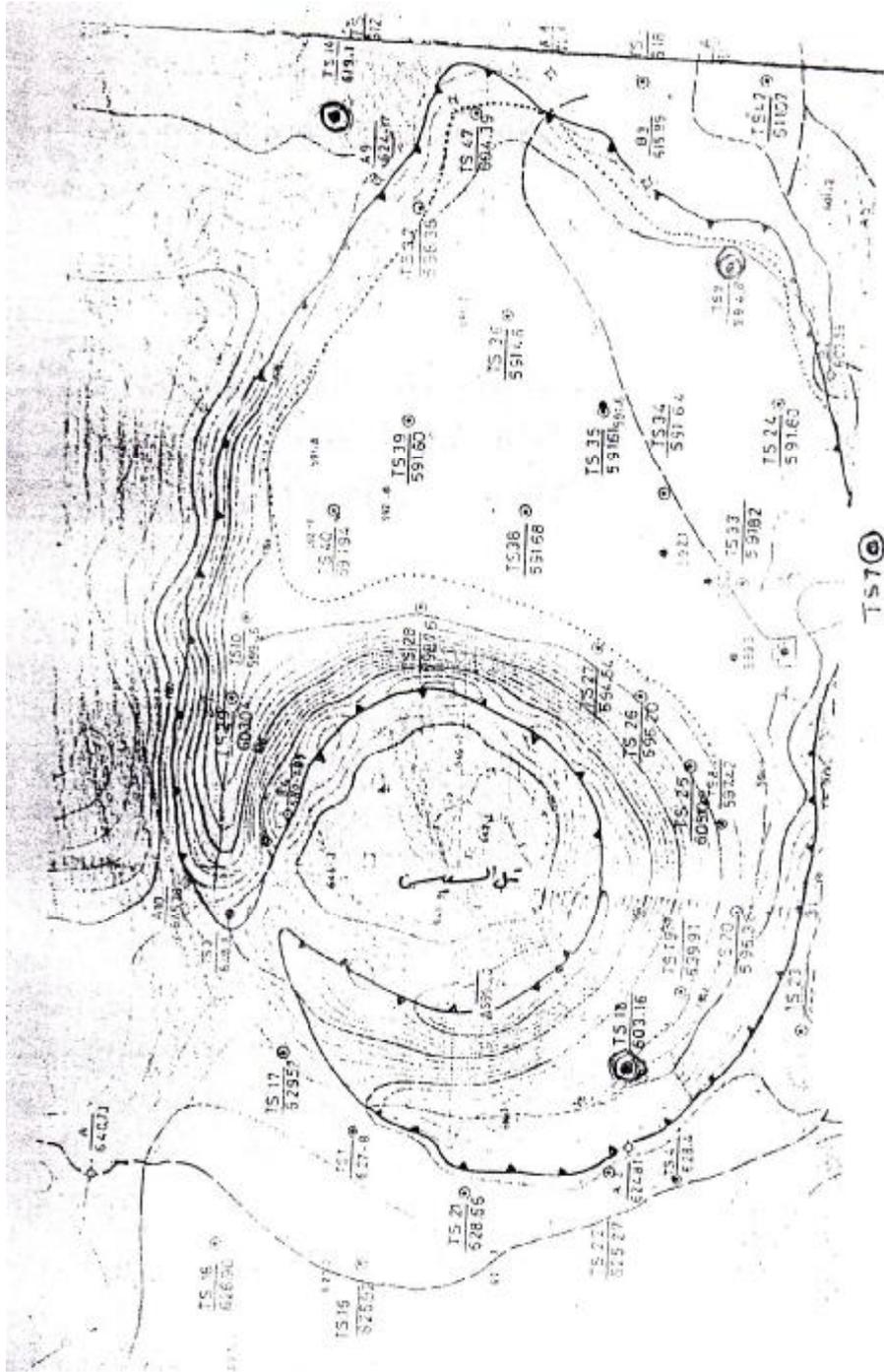
تظهر منحنيات التحليل الحراري التفاضلي أثراً ماصاً للحرارة في مجال درجات الحرارة 120°C - 105°C ويستمر تقريباً حتى الدرجة 220°C وبدل ذلك على إرتباط جزيئات الماء بشكلين أساسيين في الزيوليت، الأول إرتباط بالسطح الخارجي والمسامات الواسعة) عند الدرجة 120°C والثاني إرتباط بالمسامات الضيقة وهي البنية الموافقة لمسامات الزيوليت [4]. كما ويظهر أثر حراري ناشر للحرارة يكون واضحاً بشكل جيد في العينات TS-7, TS-9, TS-18 وذلك حوالي الدرجة 830°C بينما يكون غير واضحاً بشكل جيد في العينة TS-14 الشكل (2) وبدل ذلك على تخرب البنية البلورية للزيوليت عند هذه الدرجة [6]، وإن عدم وضوح هذا الأثر بشكل جيد في العينة TS-14 يدل على انخفاض محتوى الزيوليت فيها.

بالنسبة للأثر الحراري عند الدرجة 890°C في منحنى العينة TS-7 فإننا نعتقد أن هذا الأثر يدل على تحول البنية البلورية إلى طور آخر ، وبشكل عام فإن منحنيات DTA التي حصلنا عليها تتوافق وبشكل جيد مع منحنيات DTA للزيوليتات النقية [7]. من جهة أخرى يلاحظ على منحنى العينة TS-14 أثر ماص للحرارة عند الدرجة 760°C ويعزى ذلك إلى تفكك الكربونات الموجودة في هذه العينة [8].

بالنسبة إلى قيم السطح النوعي التي حصلنا عليها وفق طريقة BET فيمكن اعتبارها مقبولة وهذا يعطي العينات أهمية من أجل دراسة لاحقة للخواص السطحية وهذا العمل قيد الدراسة الآن.

أخيراً نجد من المعطيات التي حصلنا عليها أن العينات المدروسة لها أهمية خاصة من حيث احتوائها على الزيوليت ، ونرى أن النتائج التي حصلنا عليها من مختلف الطرائق المتبعة في البحث تعطي تطابقاً جيداً حيث أن العينات TS-7, TS-9, TS-18 تحتوي على الزيوليت الطبيعي بنسبة مقبولة يمكن من خلالها لا سيما إذا أجريت بعض المعالجات التوصل إلى طريقة مثلى لإدخالها في المجال التطبيقي وجعل هذا الإستخدام اقتصادياً.

لذا ومن خلال هذه النتائج فإن العينات تشكل مادة هامة للدراسات اللاحقة من حيث دراسة الخواص البنوية والكيميائية وإخضاعها لبعض المعالجات المختلفة.



بنر آلي

حد جيولوجي بين البازلت والزيوليت

المخطط (I): المخطط الطبوغرافي لموقع التنقيب عن الزيوليت في منطقة تل السيس.

المراجع:

.....

[1] JACOBS,H. 2000- Wasser chemische gesellschaft. Jahres tagms Weimar. P.45

[2] فاروق البكا. 1997- دراسة جيولوجية اقتصادية لرقعة السيس ، صادرة عن المؤسسة العامة للجيولوجيا دمشق.

[3] ALBERTY,R.A. FARRINCTION,D. 1978 - Physical chem., Jhon Wely and Sons fifth edd. P.598

[4] DONALD,W,BRECK. 1976 - Zeolite molecular sieves, P.221,424.

[5] كيجنكاس ، ل. شرف، م. 1994 - تطور الماغما السورية العائدة إلى حقبتى الميزوزي والكايونوزي وتقييم درجة حامليتها للخامات المفيدة. المؤسسة العامة للجيولوجيا-دمشق

[6] LOBO,R.F. TSAPATSIIS,M. FREYHARDT,C.C. 1997 - J.Am.chem.soc. v.119 p. 8474.

[7] JULE.E.A.RABO. 1976 - Zeolite chemistry and catalysis, v. 1, p.351,352.

[8] BLASIUS,1977- J. Einfuhrung in das anorganische praktikum. Hirzelverlag Leipzig. p. 82.