

دراسة بعض الخواص السطحية لعينات من الزيوليت السوري الخامية وتأثير المعالجة الحمضية عليها

الدكتور عقل رومية*

الدكتور حسام الدين قواص**

(قبل للنشر في 2005/12/11)

□ الملخص □

درست عينات من الخامات السورية الحاملة للزيوليت من منطقة تل أم أذن. تنتمي العينات المدروسة إلى مواقع
لآبار استكشافية مختلفة وأعماق مختلفة.

أجريت دراسة مقارنة للخواص السطحية للعينات الخامية الطبيعية، ومن ثم لنفس العينات بعد معالجتها بمحلول
حمض كلور الماء ($pH = 3 \div 4$)، إن عدم تحديد درجة pH أثناء المعالجة الحمضية بسبب تغير pH أثناء المعالجة
بمقدار ± 0.5 درجة، وذلك بطريقة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة $77K$. حسبت المساحة السطحية النوعية
للعينات باستخدام طريقة BET وطرائق المناحي القياسية (α_s - method, t- method)، وحددت عوامل البنية
النسيجية للعينات قبل وبعد المعالجة الحمضية (تحديد حجم المسام الكلي، المسامية الدقيقة والمتوسطة، ونصف قطر
المسام الوسطي).

وجد أن منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة للعينات تكون من النوعين II و VI مع وجود أنشطة تخلفية. لوحظ
تزايد في المساحة السطحية النوعية وتناقص في نسبة المسام الدقيقة للعينتين N-86, N-83 بعد المعالجة الحمضية،
بينما لا تتغير الخواص السابقة للعيينة N-79.

أعطت الطرائق المستخدمة لحساب السطح النوعي قيماً متطابقة. وقد وجد أن أنصاف أقطار المسام الوسطية
لجميع العينات تقع في مجال المسامية الدقيقة، بينما تتزايد هذه القيم للعينتين N-86, N-83 بعد المعالجة الحمضية
لتصبح في مجال المسامية المتوسطة.

أكدت النتائج أن البنية المسامية للعينات المدروسة تتغير بشكل عام نتيجة المعالجة الحمضية.

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

**مدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين-اللاذقية- سوريا.

A Study of Some Surface Properties of Samples of Syrian Natural Zeolite and the Effect of the Acidic Treatment

Dr. Akel Romie *

Dr. Husam Al-dien Kawass **

(Accepted 11/12/2005)

□ ABSTRACT □

Three samples of Syrian natural zeolite from Om.ozen site were studied.

We studied the surface properties of samples before and after treatment with hydrochloric acid solution (pH=3 - 4). We used the adsorption method of nitrogen gas at 77K .The specific surface area was measured by BET method and standard isotherm methods (t-method, α_s - method). Texture structure parameters were determined for all samples before and after treatment (total pore size, micro and meso porosity, and pore radius).

We found that the isotherms for all samples (before and after acidic treatment), for II and VI types were equal.

The isotherms showed hysteresis, and we noticed that after acidic treatment increases in the surface area and decreases in micro porosity for samples N-83, N-86 but no changing in sample N-79.

The methods used in the paper gave same results. The average pore radius is in the range of micro porosity, but these values increase for N-83, N-86. Samples after acidic treatment. The acidic treatment showed large changing in surface structure.

*Professor – Department Of Chemistry - Faculty Of Sciences- Tishreen University-Lattakia- Syria.

** Assistant Prof - Department Of Chemistry -Faculty Of Sciences-Tishreen University – Lattakia-Syria.

مقدمة:

ازداد الاهتمام العالمي في العقود الأخيرة باستخدام الزيوليتات، لاسيما الطبيعية منها، حيث قامت هذه الدول باستثمار هذه الخامات. وتزايد الطلب العالمي على الزيوليتات الصناعية في الآونة الأخيرة وخاصة من قبل الدول التي لا يتوافر فيها زيوليت طبيعي، وذلك لما تتمتع به هذه الزيوليتات من مواصفات محددة، وبسبب إمكانية التحكم بخواصها، لكن هذا لا يقلل من أهمية الزيوليت الطبيعي الذي يعد ثروة وطنية يمكن استثمارها وذلك بسبب رخص تكاليفها، وخلوها من المواد الضارة [1].

تتميز الزيوليتات ببنية داخلية تكسبها أهمية خاصة في كثير من الاستخدامات، كعمليات النخل الجزيئي (غربة جزيئية Molecular sieve effect) بسبب احتوائها على المسامات داخل البنية، وفي عمليات التبادل الشاردي، وعمليات التكسير الحفزي، وفي مجالات صناعية مختلفة، وفي مجالات البيئة والزراعة.... الخ [2].

هدف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى دراسة الخواص السطحية للعينات الخامية الطبيعية، وتأثير المعالجة الحمضية في هذه الخواص، وبالتالي إمكانية استثمار هذه الخامات الوطنية في المجالات المختلفة. تأتي أهمية هذا البحث من كونه يتناول مادة خام متوافرة في القطر العربي السوري، ولم تدخل حيز الاستثمار بعد على الرغم من خصائصها المهمة.

تحضير العينات وطريقة العمل:

درسنا ثلاث عينات من منطقة تل أم أذن وهي تحمل الأرقام التالية N-79, N-83, N-86، وذلك من آبار استكشافية وأعماق مختلفة [3]. كسرت الكتل الصخرية، ومن ثم طحنت وغرلت، وأجريت الدراسة على الحبيبات التي يتراوح قطرها (100-300 µm).

استخدمت كمية من العينات الخامية الصرفة دون إجراء أية معالجة عليها، كما تم استخدام كمية أخرى من نفس العينات بعد معالجتها بمحلول حمض كلور الماء (pH= 3÷4)، حيث تتغير درجة الحموضة أثناء المعالجة بمقدار (±0.5). حيث وضعت كل عينة في 50ml من محلول HCl مع التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات، ومن ثم رشحت العينة وغسلها بالماء المقطر عدة مرات، وتجفيفها بالدرجة 105°C، لاستخدامها مع العينات الخامية الصرفة لتحديد السطح النوعي بطريقة امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K.

استخدم من أجل دراسة عملية الامتزاز جهاز آلي مبرمج من نوع Gemini 2375، وقبل إجراء عملية الامتزاز تم تفريغ العينات باستخدام مضخة تفريغ ملحقة بالجهاز والتسخين عند الدرجة 250°C لمدة ست ساعات حتى الوصول إلى ضغط قدره 10⁻⁴ torr [4].

النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة للعينات الخامية الصرفة (a) ولنفس العينات بعد المعالجة الحمضية (b). تنتمي هذه المنحنيات إلى النوع VI و II حسب تصنيف BDDT [5]. تظهر منحنيات الامتزاز وبشكل واضح الأنشطة التخلفية، التي تدل على حدوث التكاثر الشعري في المسام المتوسطة. يبين الشكل (1-b) الاختلاف الواضح في الأنشطة للعينتين N-83 , N-86، حيث تكون الأنشطة التخلفية لهاتين العينتين أعرض. تتغلق الأنشطة التخلفية عند الضغط النسبي 0.3. تتميز منحنيات الامتزاز للعينات غير المعالجة الشكل (1-a) بركبة مدورة تدل على وجود المسامية الدقيقة، بينما يتناقص تدور الركبة لهاتين العينتين بعد المعالجة الحمضية، الشكل (1-b). حيث يشير ذلك إلى تناقص نسبة المسامية الدقيقة من % (40.7, 45.8) إلى % (21.4, 25.8) كما في الجدول (2).

وجد من خلال النتائج السابقة أن المعالجة الحمضية أدت إلى ازدياد المسامية المتوسطة وتناقص في المسامية الدقيقة [6].

حددت المساحة السطحية النوعية لجميع العينات من منحنيات الامتزاز متساوية الدرجة بتطبيق علاقة BET الخطية التالية [7]:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{C} V_m + \frac{C-1}{C V_m} X \quad (1)$$

حيث $V, X = P/P_0$ - الكمية الممتزة عند الضغط التوازني P بوحدة $\text{cm}^3 \text{STP/g}$ ، V_m - سعة الطبقة الأحادية، C - ثابت BET وهو يقيس مدى التأثير المتبادل ماز - ممتز.

بعد تحديد الثوابت C, V_m من الشكل (2) حسب المساحة السطحية النوعية من العلاقة التالية:

$$S_{BET} = 4.37 V_m \quad (2)$$

حددت المساحة السطحية النوعية لجميع العينات أيضاً بطرائق المناحي القياسية (t - method, α_s) [8, 9]

(method، الشكلين (4) و (3). استخدمنا العلاقات التالية لحساب المساحة السطحية النوعية وفق طريقتي α_s و t:

$$S_t = 15.47 \cdot 10^{-4} \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

$$S_{\alpha} = 2.89 \frac{dV}{dX} \quad (4)$$

تبين أن المساحة السطحية النوعية المحسوبة وفق الطرائق الثلاثة السابقة متطابقة إلى حد كبير كما يتضح من الجدول (1)، وهذا يؤكد إمكانية استخدام هذه الطرائق لحساب المساحة السطحية النوعية لهذا النوع من العينات.

يتبين من خلال الجدول (1) أن المساحة السطحية للعينتين N-83 , N-86 تتزايد بعد المعالجة الحمضية، بينما يبقى السطح النوعي للعينة N-79 ثابتاً تقريباً نعتقد أن السبب في ذلك هو انخفاض محتوى العينة من الكربونات المنحلة واحتوائها على نسبة عالية من الأنالسيم (نوع من الزيوليتات) المقاومة للحمض كما دلت دراسات سابقة [3]،

وبينما يظهر تأثير المعالجة الحمضية في تزايد السطح النوعي نتيجة توسع المسام، وهذا بدوره يلعب دوراً هاماً في الكثير من العمليات الصناعية [10].

نلاحظ من الجدول (1) تناقص قيمة ثابت BET للعينتين N-83, N-86 بعد المعالجة الحمضية وذلك بشكل واضح، والذي يعزى إلى تناقص التأثيرات المتبادلة بين جدران المسام نتيجة التوسع في حجم المسام، في حين لم يتغير ثابت BET عند العينة N-79 بسبب عدم تغير البنية المسامية التي تعكس تغيراً واضحاً في قيمة هذا الثابت. يبين الجدول (2) ازدياداً كبيراً في حجم المسام الكلي V_p للعينتين N-83, N-86 بينما لم يتغير بالنسبة للعينة N-79، والذي يعبر عنه بكمية المدة الممتازة عند الضغط النسبي 0.95 بوحدة ml/g.

تم تحديد نصف قطر المسام الوسطي لجميع العينات من العلاقة التالية:

$$\bar{r} = \left(\frac{2V_p}{S_{BET}} \cdot 10^4 \right) \text{ \AA} \quad (5)$$

يبين الجدول (2) قيم \bar{r} لجميع العينات. تزداد هذه القيم بشكل واضح للعينتين N-83, N-86 المعالجة بالحمض وتقع في المجال ميزو.

حددنا حجوم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبينين-رادوشكفيتش [DR11]، وذلك بتطبيق العلاقة التالية:

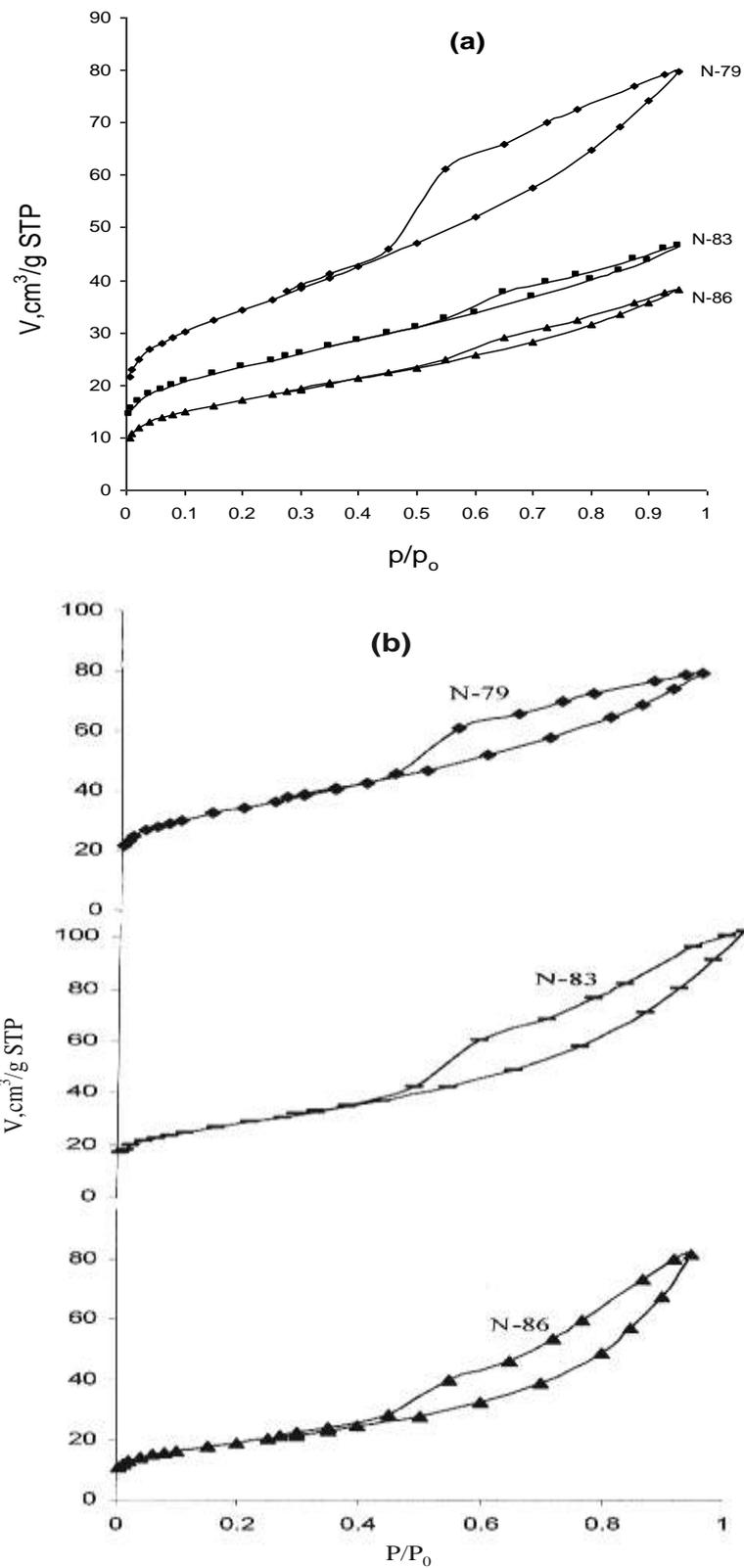
$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P_0}{p} \right)^2 \quad (6)$$

حيث تمثل V_0 - حجم المسام الدقيقة، D- ثابت دوبينين ويلاحظ من خلال تطبيق هذه العلاقة كما هو واضح في الشكل (5)، أن المنحنيات تبدي علاقة خطية في مجال الضغط المنخفض الذي يدل على وجود المسام الدقيقة، وينحرف إلى الأعلى في مجال الضغط المرتفع نتيجة حدوث التكاثر الشعري في المسام ميزو.

يبين الجدول (2) قيم V_0 والنسبة المئوية للمسامية الدقيقة في العينات قبل المعالجة الحمضية وبعدها، ويتضح من الجدول أن نسبة المسامية الدقيقة تتناقص بنسبة 50% تقريباً للعينتين N-83, N-86 المعالجة بالحمض. نلاحظ أيضاً من الجدول (2) أن قيم الطاقة المميزة للامتزاز تبقى في مجال الامتزاز الفيزيائي لجميع العينات، والذي يدل على عدم وجود تأثيرات متبادلة بين ماز - ممتز.

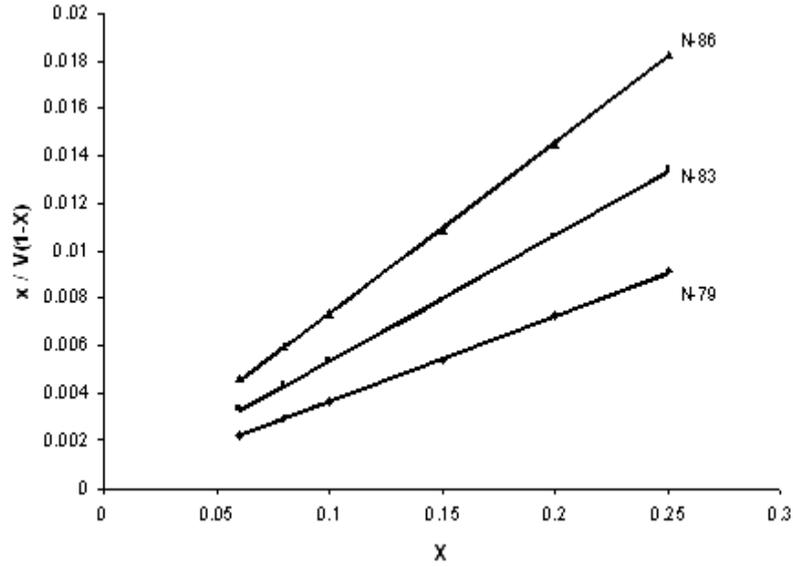
نستنتج مما سبق أن البنية المسامية للعينتين N-83, N-86 المعالجة بالحمض تتغير بشكل واضح، بينما تبقى ثابتة تقريباً للعينة N-79، حيث يزداد السطح النوعي لهاتين العينتين، كما يحصل تزايد في نسبة المسام ميزو بينما تتناقص نسبة المسامية الدقيقة.

تبين هذه النتائج أن المعالجة الحمضية بشكل عام تؤدي إلى تحسين الخواص السطحية لخامات الزيوليت الطبيعي السوري، مما يعطي أهمية إلمكانية استثمارها بشكل أفضل، واستخدامها في مجالات صناعية مختلفة، والذي يفتح آفاقاً مستقبلية لدعم عملية التنمية والاقتصاد الوطني في القطر العربي السوري.

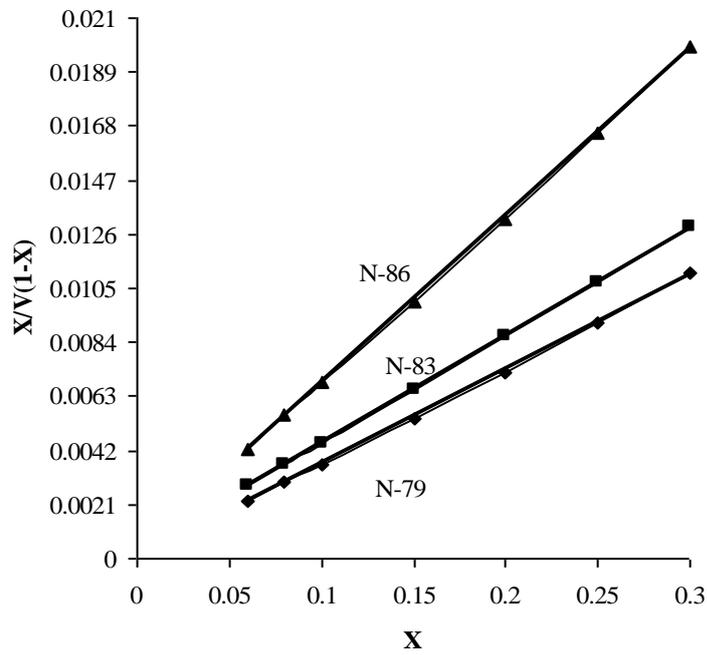


الشكل (1): منحنيات الامتزاز للعينات
 a- قبل المعالجة بالحمض b- بعد المعالجة بالحمض

(a)



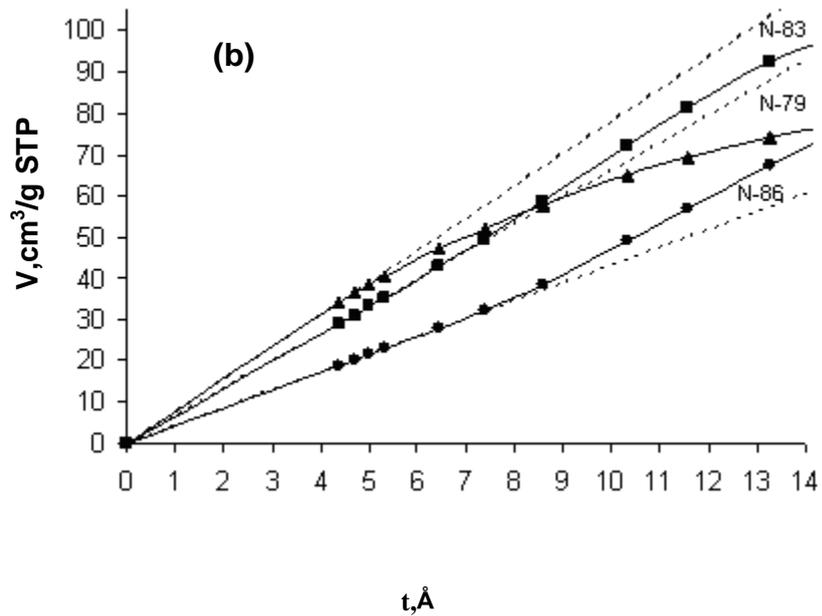
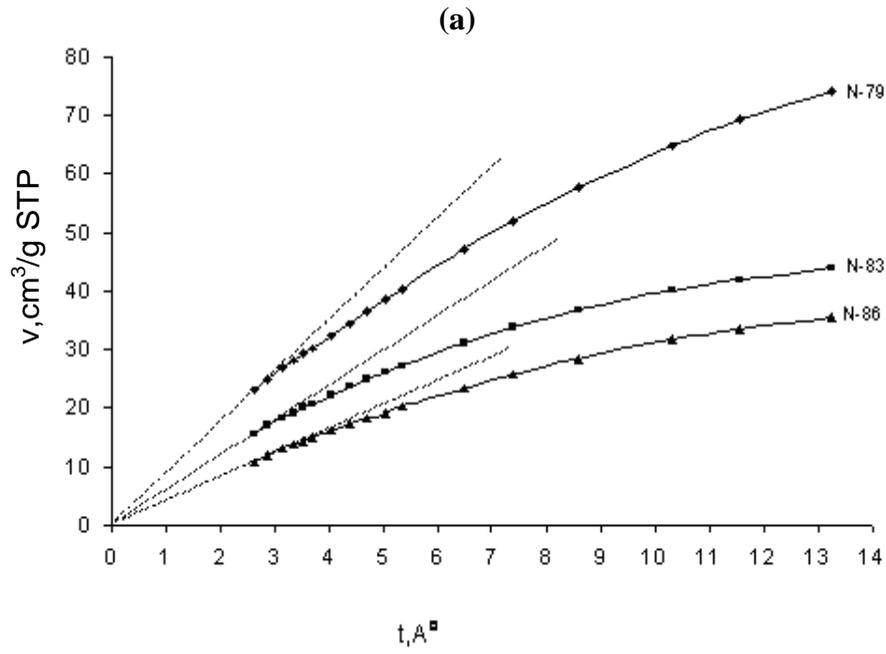
(b)



الشكل (2) : رسومات BET الخطية للعينات

a- قبل المعالجة بالحمض

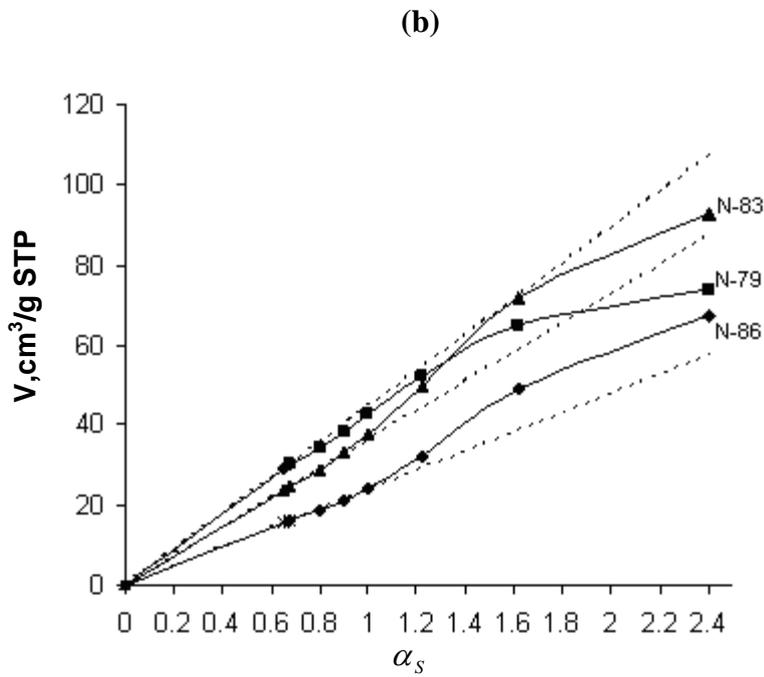
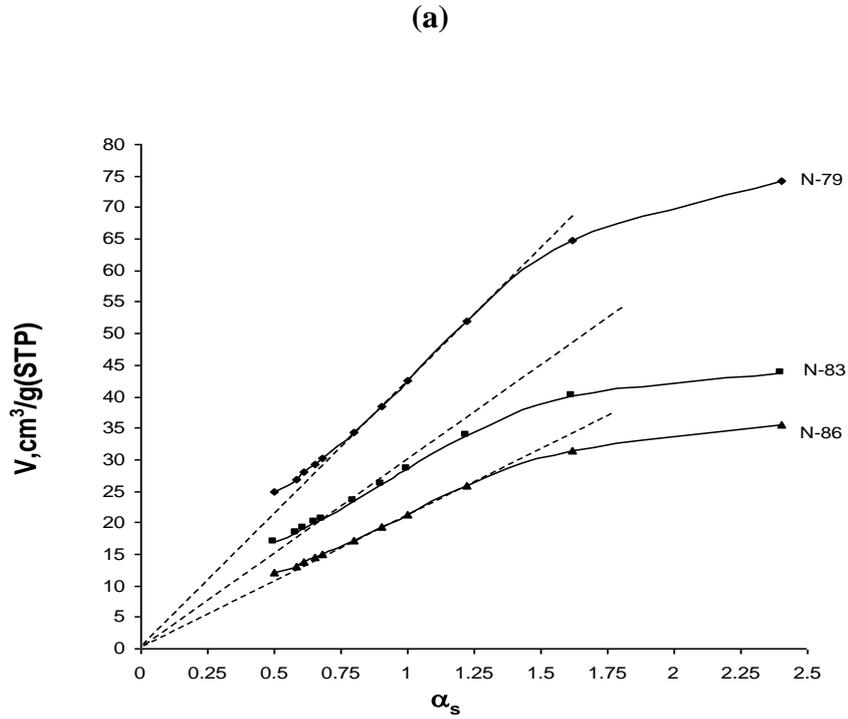
b- بعد المعالجة بالحمض



الشكل (3) منحنيات V-t للعينات

a- قبل المعالجة بالحمض

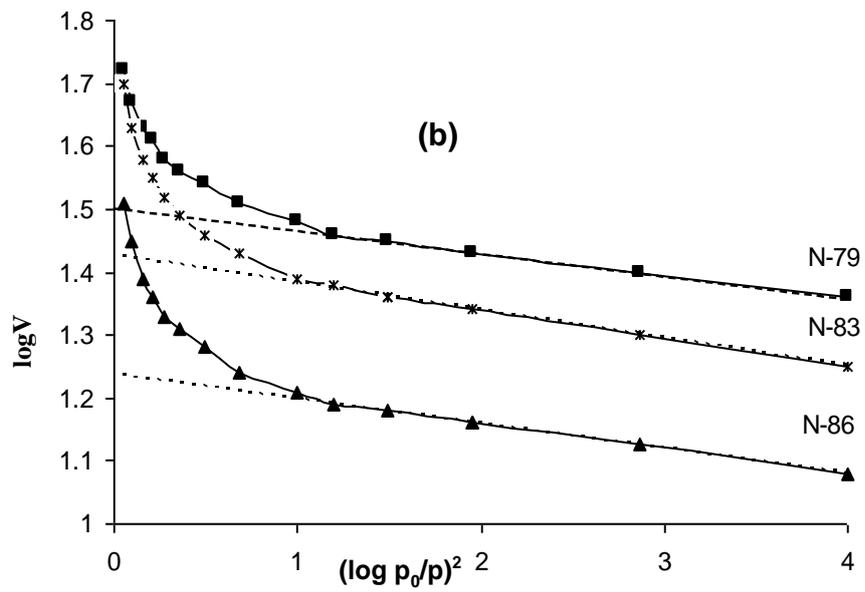
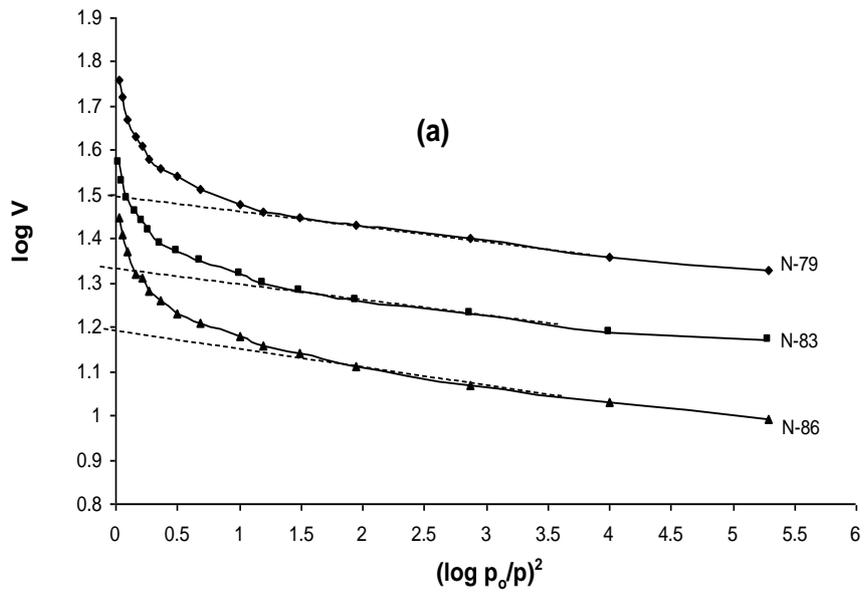
b- بعد المعالجة بالحمض



الشكل (4) منحنيات $V - \alpha_s$ للعينات

a-قبل المعالجة بالحمض

b-بعد المعالجة بالحمض



الشكل (5) منحنيات علاقة دوبينين

a- قبل المعالجة بالحمض

b- بعد المعالجة بالحمض

الجدول (1): قيم المساحة السطحية للعينات بطرائق مختلفة

-a قبل المعالجة بالحمض

	V_m	S_{BET}	S_t	$S\alpha$	C_{BET}
N-79	27.65	120.8	122.0	121.3	517
N-83	18.80	82.2	81.9	82.6	665
N-86	13.91	60.8	62.1	61.7	360

-b بعد المعالجة بالحمض

	V_m	S_{BET}	S_t	$S\alpha$	C_{BET}
N-79	27.6	120.6	122.0	121.1	515
N-83	23.6	103.1	102.3	105.2	149
N-86	15.4	67.3	66.7	68.1	182

الجدول (2): عوامل البنية النسيجية للعينات

-a قبل المعالجة بالحمض

	V_p ml/g	V_o ml/g	$V_{0.1}$ ml/g	V_{meso} ml/g	\bar{r}, A°	D	L, A°	E_o kJ/mol	v_o/v_p %
N-79	0.123	0.049	0.047	0.076	20.3	0.058	13.9	11.9	39.8
N-83	0.072	0.033	0.032	0.040	17.5	0.038	11.2	14.7	45.8
N-86	0.059	0.024	0.023	0.036	19.4	0.054	13.4	12.3	40.7

-b بعد المعالجة بالحمض

	V_p ml/g	V_o ml/g	$V_{0.1}$ ml/g	V_{meso} ml/g	\bar{r}, A°	D	L, A°	E_o kJ/mol	v_o/v_p %
N-79	0.122	0.047	0.045	0.077	20.2	0.056	13.7	12.07	38.5
N-83	0.159	0.041	0.038	0.121	30.9	0.044	12.1	13.65	25.8
N-86	0.126	0.027	0.025	0.101	37.7	0.039	11.4	14.45	21.4

المراجع:

1. JACOBS.H; 2000, Wasser Chemi sche cesellshaft .J ahres Weimar. P, 45.
2. Alemdaroglu, T.Akkus, G, Onal, M.Sarikaya, Y.2003-Inverstigation of the surface activity of a Bentonville modified by Acid activation and Treatment p. 671-681.
3. Kawass.H.A; Raheb.I; 2005, Characterization of the Syrian ores containing zeolite in Om'Ezen area. Teshreen University J, basic science series "under published".
4. Raheb. I; 2005, Influence of acidic treatment on the properties of Syrian zeolite, Tishreen university J, basic science series "under published".
5. Brunauers, Demming.L.S; Demming .W.S; and Teller, 1940, J, Am. Cheme. Soo. V.62, p.1723-1732.
6. Raheb. I; 2003, Investigation of the texture properties of Syrian ore containing zeolite Teshrin university j, basic science series vol.25, No 15.
7. Brunauers, Emmet.L.S; and Teller, 1938, J, Am. Chime. Soo.V.60, p.309 -319.
8. Lippens. B.C; ET, al, 1964, J. catalysis, vol. 3, p.32-37; 1965-vol.4, p.319-323.
9. Sing. K.S.W; 1968, Cheme Ind, London, p.1520.
10. Greegg.S.J; Sing.K.S; 1984, Adsorption, surface Area and porosity, p.232-240.
11. Dubinin.M.M; 1975, progress in surface and membrane science, Ed. Cadenhead. D.A, Danielle. J.F and Rosen bur. G.M, Acad. Press, New York, p.1-70.