

دراسة البنية المسامية لعينات من الغضار في العربية السعودية

الدكتور محمد نورس حسون*

تاريخ الإيداع 25 / 6 / 2006. قُبل للنشر في 7/11/2006

□ الملخص □

تمت دراسة العينتين Cly-Na(2) و Cly-Na(3) المعالجتين بالمحلول الملحي، ومن ثم معالجة هاتين العينتين باستخدام محلول بوليمير الألمنيوم للحصول على العينتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3)، استخدمت تقانة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة $77K^0$ ، وتم تحديد السطح النوعي لهذه العينات بطرائق مختلفة، طريقة BET، وطريقة t ، وطريقة α_s .

تبدي العينات بعد المعالجة بالبوليمير الألوميني ازدياداً كبيراً في سطحها النوعي، ويؤدي ذلك إلى تحسن واضح في خواص البنية المسامية لهذه العينات. وقد تبين من خلال النتائج أن البوليمير المستخدم يتوضع على شكل جسر داخل الفراغات في البنية الغضارية، الأمر الذي أدى إلى ازدياد واضح في قيم السطح النوعي لهذه العينات، تبدي منحنيات الإمتزاز للعينتين المعالجتين بالمحلول البوليميري ازدياد كمية المادة الممتزة، وحدوث تكاثف شعري داخل الفراغات، وذلك من خلال وجود الأنتشوپة التخلفية على هذه المنحنيات، ويختلف شكل الأنتشوپة التخلفية نتيجة الاختلاف في شكل وحجم المسام الموجود داخل العينات.

وفي ضوء ما تقدم، فقد تبين أن حجم المسامات الدقيقة وخاصةً للعينتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3) صغير جداً مقارنةً مع حجم المسام الكلي.

الكلمات المفتاحية: الغضار - تقانة الإمتزاز - منحنيات الإمتزاز.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين - سورية.

Investigation Porosity Structure of Samples of Arabian Saudi Clay

Dr. Mohamed Nawras Hassuon *

(Received 25 / 6 / 2006. Accepted 7/11/2006)

□ ABSTRACT □

Two natural clay samples Cly-Na (2), Cly-Na (3) were studied. The samples were treated with solution of sodium chloride; we then treated the samples with solution of aluminum polymer to get the samples Cly-Al (2), Cly-Al (3).

The adsorption technique is used. We determine specific surface area, using BET method, t-method and α_s -method.

The surface area increases after treatment with aluminum polymer solution, because the aluminum polymer is placed as a bridge into the volume of pores in the clay structure.

Adsorption isotherms show that the amount of adsorbate was increased and capillary condensation was taking place.

The micro pores volume for samples Cly-Al (2), Cly-Al (3) was very small in comparisons with the total volume of whole pores in the studied samples.

Keywords: Clay, Adsorption technique, Adsorption isotherms.

*Professor Associate, Department of Chemical, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

المركبات الغضارية عبارة عن سيليكات صفائحية متبلورة، ولها بناء شبكي مؤلف من وريقات متتالية فوق بعضها البعض وكل وريقة مؤلفة من خلايا تمثل وحدة البناء، وكل خلية مؤلفة من طبقة ثمانية الوجوه Al_2O_3 تتوسط طبقتين من SiO_2 رباعية الوجوه (T-O-T)، وهناك بعض أنواع الغضار حيث تتألف الخلية من طبقتين الأولى ثمانية الوجوه والأخرى رباعية الوجوه (O-T).

على الرغم من أن بنية معظم المواد الغضارية لها نفس الشكل الشبكي، إلا أن هذه البنية تختلف بطريقة ارتباط الخلية الواحدة مع بعضها البعض وبنوعية الشوارد المعدنية المشاركة في هذه الشبكة، وبشكل عام تتراكم الوريقات الغضارية بالتتالي، ويفصل فيما بينها مسافات من مرتبة $(9-15) \text{Å}$.

تحمل هذه الغضاريات غالباً شحنات ناتجة عن عملية الاستبدال بين الشوارد المختلفة بالتكافؤ الكيميائي، فيحصل عجز (نقص) في الشحنات وتختلف قيمتها من غضار إلى آخر، وتتعدل هذه الشحنات بواسطة شوارد العناصر القلوية، والقلوية الترابية.

تتوزع المركبات الغضارية في أماكن مختلفة من العالم، وتُعدُّ من المواد الرابطة وتستخدم في صناعات مختلفة (صناعة الخزف، البورسلان، الاسمنت و السيراميك)، ويوجد في سوريا غضار من نوع الكاولينيت (T-O) في مقلع في مدينة جديدة يابوس تابعة للشركة العربية لصناعة البورسلان، تتميز هذه المركبات الغضارية بسهولة الحصول عليها وبكلفة زهيدة، وتُعدُّ من المركبات الهامة في العصر الحالي نظراً لإمكانية استخدامها في الكثير من العمليات الحفزية المختلفة (تكسير البترول، تفاعل فيشر ترووش، تنقية الزيوت... الخ).

بغية الاستفادة من الفراغ الموجود بين وريقات الغضار، ويهدف تحسين الفعالية الحفزية لهذه المركبات للحصول على محفزات ثابتة حرارياً [1]، يمكن استخدام بوليمير الألمنيوم المعروف بالصيغة $[Al_{13}O_4(OH)_{24}.12H_2O]^{+7}$ ، الذي اكتشفه (Johanson) عام 1960 [2]، نظراً لامتلاك هذا البوليمير شحنة موجبة يمكن أن يجذب إلى الوريقة الغضارية، ويحل محل الشوارد المعوضة للشحنة (Na^+ , Ca^{++})، ويتوضع على شكل جسر بين الوريقات (Pillared)، فيمكن الحصول بهذه الطريقة على محفزات ذات فعالية عالية وثبات حراري كبير، وهناك إمكانية لتطعيم الجسر (Al_{13}) بعناصر انتقالية مختلفة لتوجيه الانتقائية الحفزية في التفاعلات المختلفة [1].

أهمية البحث:

تكمن أهمية البحث في إمكانية الاستفادة من المركبات الغضارية المتوفرة بكثرة واستغلالها في العمليات الحفزية المختلفة (تكسير البترول، الهدرجة و تنقية المياه... الخ).

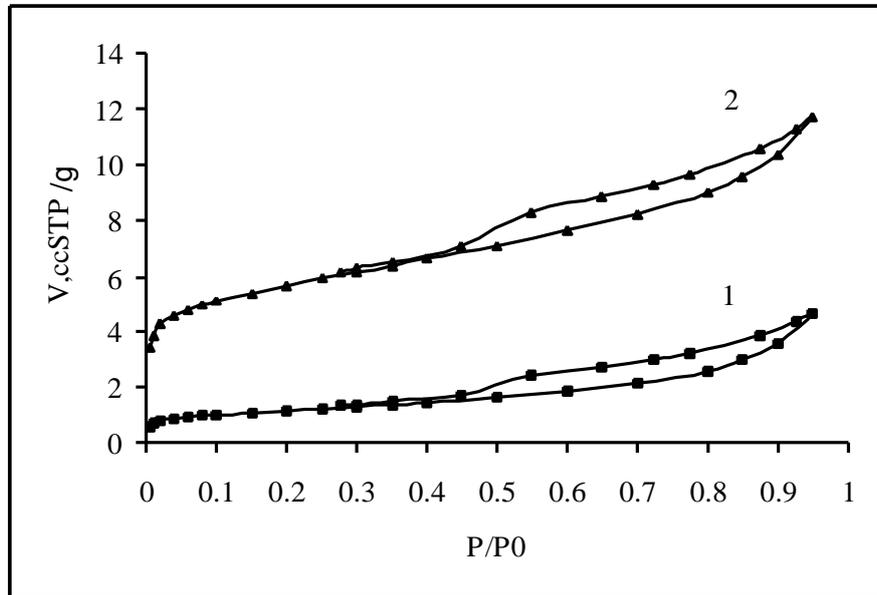
هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة البنية المسامية لعينات من الغضار السعودي قبل المعالجة بواسطة بوليمير الألمنيوم وبعدها، وذلك باستخدام تقانة امتزاز الآزوت عند الدرجة $77K^0$ ، وتبيان تأثير هذه المعالجة على البنية المسامية للعينات المدروسة.

تحضير العينات وطريقة العمل:

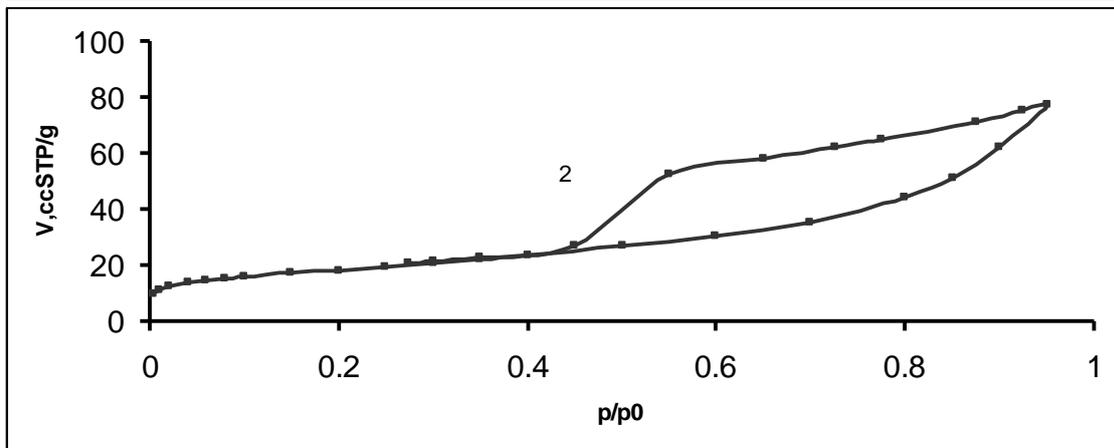
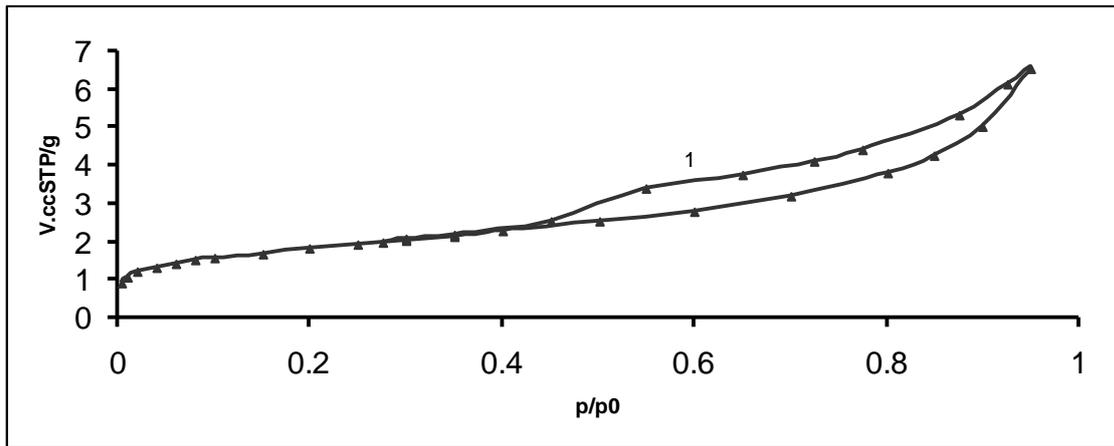
أجريت الدراسة الأولية على عينتان من الغضار أخذت من منطقتين مختلفتين من ضواحي مدينة أبها من منطقة عسير في المملكة العربية السعودية، وعولجت هاتان العينتان بمحلول (NaCl, 0.1N) أربع مرات من أجل طرد الشوارد المعوضة للشحنة باستثناء Na^+ ، تركت العينتان في هزازة كهربائية لمدة ست ساعات في كل مرة [3]، ثم فصلت بالإبانة وكررت عملية المعالجة بالمحلول الملحي أربع مرات على التوالي، ثم غسلت العينتان المعالجتان بالملح أربع مرات بعد ترشيحها بالإبانة في كل مرة، وأعطيت الرمزین التاليين Cly-Na (2) , Cly-Na (3). تمت بعد ذلك معالجة هاتين العينتين بمحلول من بوليمير الألمنيوم (Al_{13})، الذي حضر من خلال مزج محلولين من كلوريد الألمنيوم وهيدروكسيد الصوديوم بتركيز قدره (0.1M)، لكل منهما بنسبة $OH^- / Al^{3+} = 1.2$ ، مع مراعاة التحريك المستمر عند درجة حرارة المختبر، وبعد التأكد من الحصول على محلول رائق دون عكر، أضفنا هذا البوليمير إلى كل عينة Cly-Na(2), Cly-Na(3)، بنسبة من الألمنيوم قدرها 30meq/g، وتركت العينتان المعالجتان لعدة ساعات، وبعد ذلك فصلت بالإبانة، وغسلت بالماء المقطر أربع مرات للتخلص من الأيونات المستبدلة (Na^+ , Ca^{++})، وكذلك أيونات Al^{3+} الزائدة. تم تجفيف العينتان عند درجة حرارة المختبر ($25^{\circ}C$)، وأعطيت الرمزین التاليين: Cly-Al(2), Cly-Al(3)، خضعت العينات الأربع للدراسة باستخدام تقانة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة $77K^{\circ}$ ، وذلك باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 بعد إخضاع العينات للتفريغ عند الدرجة $250C^{\circ}$ لمدة ست ساعات وذلك قبل إجراء عملية الإمتزاز.

النتائج:



الشكل (1): منحنيات الإمتزاز

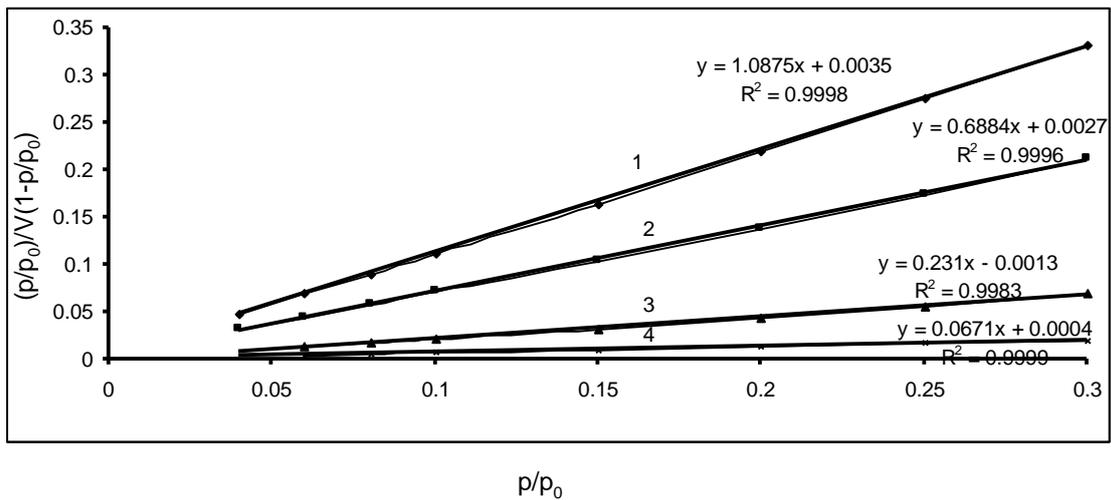
Cly-Na (2) -1
Cly-Al (2) -2



الشكل (2): منحنيات الإمتزاز

Cly-Na (3) -1

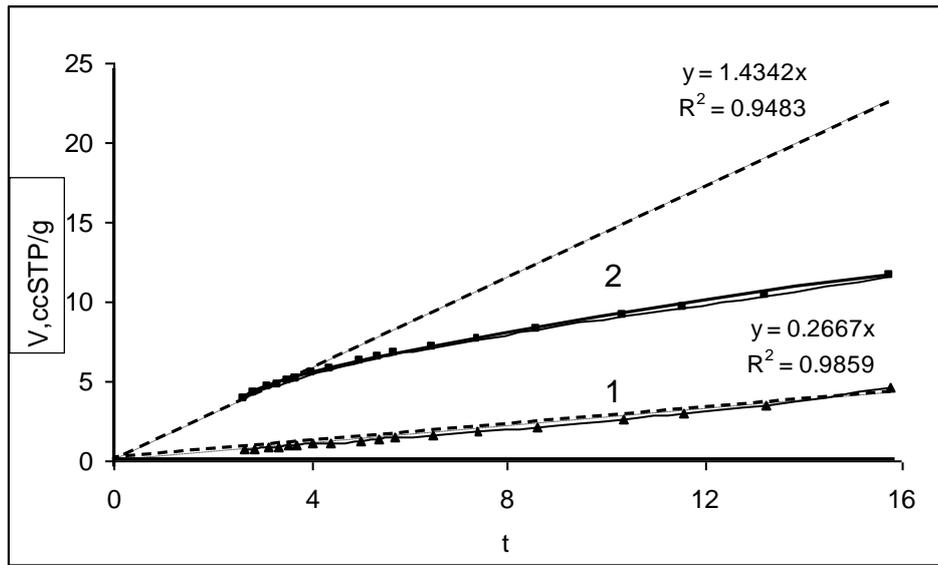
Cly-Al (3) -2



الشكل (3): رسومات BET الخطية

Cly-Al (2) -3 Cly-Na (2)-1

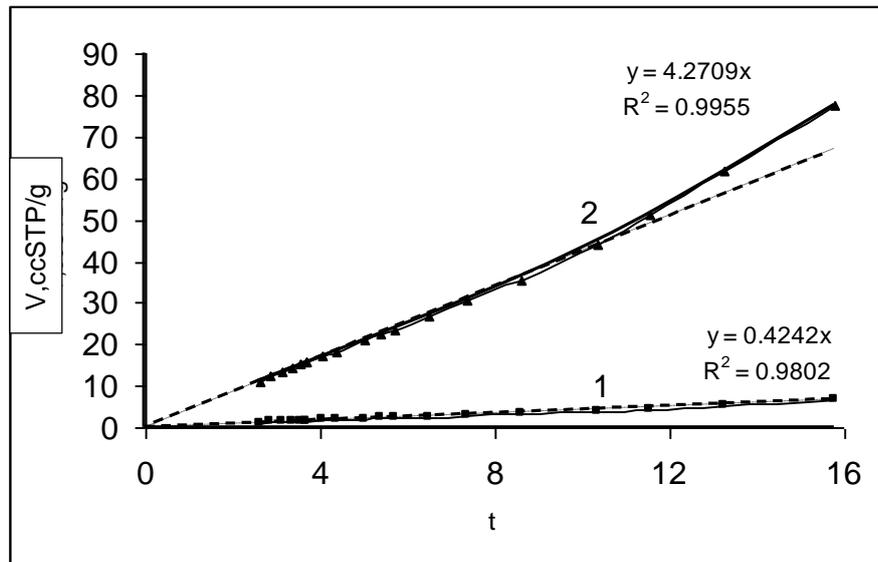
Cly-Al (3) -4 Cly-Na (3)-2



الشكل (4): رسومات t

Cly-Na(2) -1

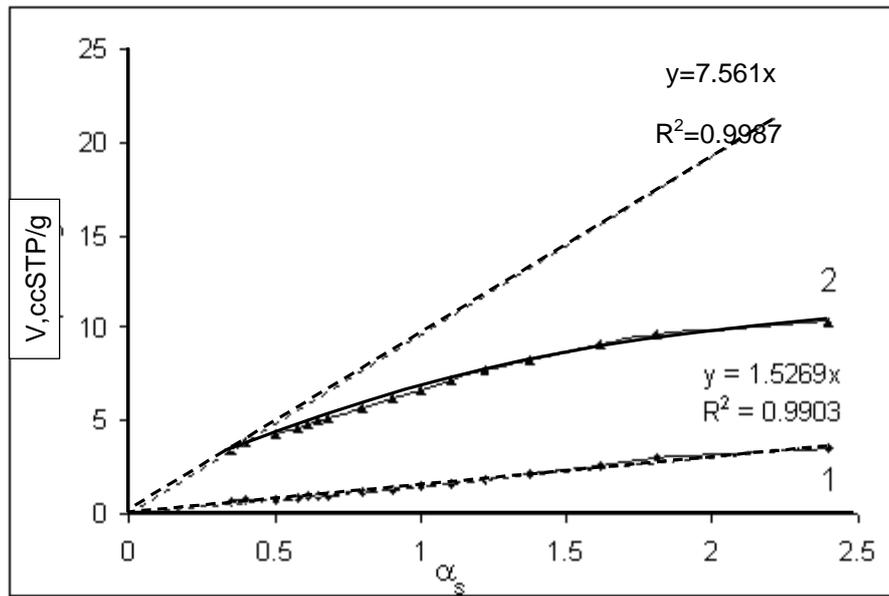
Cly-Al(2) -2



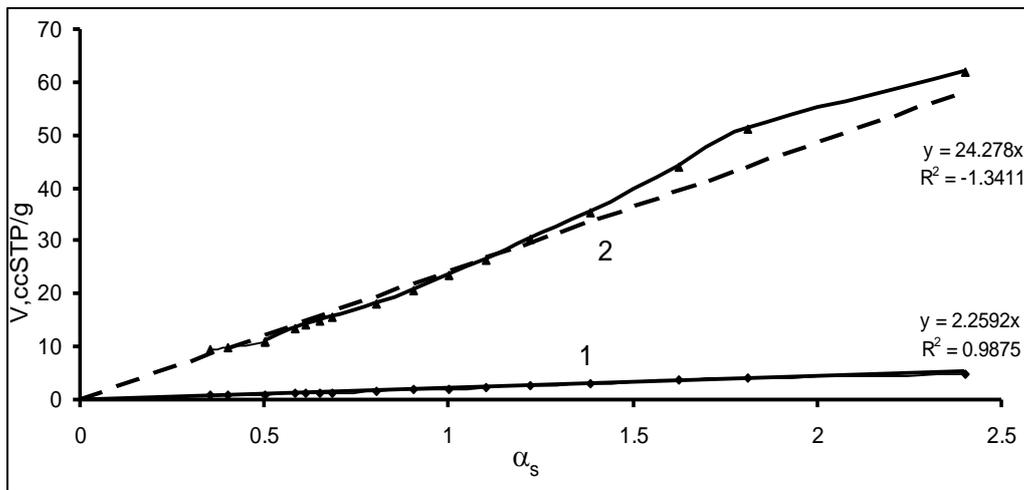
الشكل (5): رسومات t

Cly-Na(3) -1

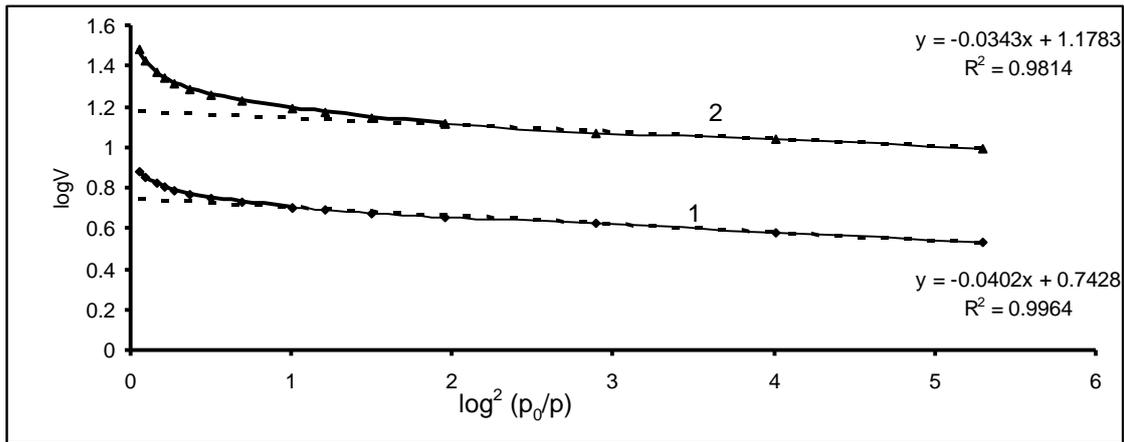
Cly-Al(3) -2



الشكل (6): رسومات α_s
 Cly-Na(2) -1
 Cly-Al(2) -2



الشكل (7): رسومات α_s
 Cly-Na(3) -1
 Cly-Al(3) -2



الشكل (8): رسومات علاقة DR

Cly-Al(2) -1

Cly-Al(3) -2

الجدول (1): قيم المساحة السطحية للعينات بالطرائق المختلفة

Sample	V _m cc. STP/g	S _{BET} m ² /g	S _t m ² /g	S _a m ² /g	C _{BET}
Cly-Na(2)	0.92	4.02	4.13	4.41	310
Cly-Na(3)	1.45	6.34	6.56	6.53	255
Cly-Al(2)	4.3	18.8	22.19	21.85	179
Cly-Al(3)	14.8	64.7	66.07	70.16	169

الجدول (2): عوامل البنية النسيجية للعينات

Sample	V _p ml/g	V _o ml/g	\bar{r} nm	D	L nm	E _o kJ/mol	v _o /v _p %
Cly-Na(2)	0.0071	-	3.5	-	-	-	-
Cly-Na(3)	0.01	-	3.2	-	-	-	-
Cly-Al(2)	0.018	0.0011	1.9	0.0402	1.15	14.3	6.11
Cly-Al(3)	0.12	0.0018	3.7	0.0343	1.07	15.4	1.5

المناقشة:

يبين الشكلان (1) و (2) منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة، ونلاحظ من هذه المنحنيات أنها تحتوي على أنشطته تخلفيه تغلق في مجال الضغط النسبي 0.3.

تنتمي هذه المنحنيات إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ ورفاقه [4]. تنشأ الأنشطه التخلفيه نتيجة التكاثر الشعري في المسام الانتقالية. تظهر منحنيات الإمتزاز اختلافاً في شكل الأنشطه التخلفيه، وذلك نتيجة الاختلاف في شكل وحجم المسام الموجود داخل العينات [5]، وخاصة للعينتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3). يظهر المنحني (1) في الشكل (1) قيمة امتزاز منخفضة ويتشابه مع المنحني (1) في الشكل (2)، وذلك نتيجة السطح النوعي المنخفض لهاتين العينتين اللتان تمثلان العينات بشكلها الطبيعي، بينما نلاحظ الازدياد الواضح في قيمة الإمتزاز للعينتين

نفسهما، وكذلك التوزع في حجم المسام الناجم عن توضع الجسر الألوميني، كما يظهر في المنحنيان (2) على كل من الشكلين (1) و (2). ويظهر الازدياد في قيمة الإمتزاز من خلال قيمة V_p ، الجدول (2).
حسبت المساحة السطحية للعينات المدروسة بالطرائق الشائعة، والمستخدمة عالمياً، ومنها طريقة BET، وطريقة t ، وطريقة α_s . يبين الشكل (3) رسومات العلاقة الخطية BET، ونلاحظ أن العلاقة BET تكون خطية بشكل جيد في المجال 0.05-0.30 من الضغط النسبي. حسبت قيمة سعة الطبقة الأحادية V_m والثابت C باستخدام الشكل الخطي لعلاقة BET التالية:

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

حيث إن $X = p/p_0$ و V حجم المادة الممتزة.
حسبت قيمتي كل من C و V_m من خلال الميل والتقاطع للمستقيمات الناتجة وحسبت المساحة السطحية بالنسبة للنتروجين الممتز بوحدة m^2/g من العلاقة:

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

تم حساب السطح النوعي بطريقتي دي بور وسينغ [6]، وذلك من أجل مقارنة هذه الطرائق بالنسبة للعينات المدروسة وللحصول على نتائج أكثر دقة.

يبين الشكلان (4) و (5) رسومات t و α على التوالي. نلاحظ من الشكل (4) أن المنحني (1) يأخذ شكلاً خطياً تقريباً، إذ إن السطح النوعي لهذه العينة تساوي حوالي $4m^2/g$ ، وهي قيمة منخفضة، بينما يظهر المنحني (2) على نفس الشكل انحرافاً عن الخطية، مما يؤدي إلى ظهور مسامات في العينة، وازدياد في قيمة السطح النوعي من $4m^2/g$ إلى $18.8m^2/g$ ، الجدول (1). يبين الشكل (5) تغيراً مشابهاً من حيث ازدياد قيمة الإمتزاز. وقد حسبت المساحة السطحية للعينات وفق هذه الطريقة من العلاقة:

$$S_t = 15.47 \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

بينما يعرض الشكلان (6) و (7) رسومات المنحني القياسي المختزل α_s ، وحسبت المساحة السطحية من العلاقة:

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

إذ تشكل السيليكا النسبة الغالبة في العينات، وتتشابه المنحنيات وفق هذه الطريقة مع طريقة t .
نلاحظ من خلال قيم السطح النوعي للعينات أنها متطابقة باستخدام الطرائق المختلفة، الأمر الذي يؤكد إمكانية استخدام هذه الطرائق لتحديد المساحة السطحية.

يبين الجدول (1) قيم الثابت C في علاقة BET الخطية ويظهر تقارباً في قيمة هذا الثابت في العينتين المعالجتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3).

حسبت قيمة حجم المسام الكلي V_p بوحدة ml/g من خلال تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $p/p_0=0.95$ على الشكل السائل، وباعتبار أن كثافة النتروجين السائل عند الدرجة $77K^0$ مساوية $0.808g/cm^3$ [7]

بعد ضربه بالثابت 0.001547 ويظهر ذلك في الجدول (2). تم حساب نصف قطر المسام الوسطي والذي يُعد من العوامل الهامة في البنية المسامية، وذلك باستخدام العلاقة:

$$\bar{r} = (2V_p / S_{BET}) \cdot 10^3 \text{ nm} \quad (5)$$

يبين الجدول (2) عوامل البنية المسامية، ونلاحظ أن قيم \bar{r} تقع في المجال (1.9 - 3.7 nm)، حيث تقع ضمن مجال المسام الانتقالية.

حسبت قيم المسام الدقيقة V_0 ، وعرض المسام L ، وطاقة الإمتزاز E^0 للعينتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3)، الجدول (2)، وذلك لأن هاتين العينتين بعد المعالجة حصل فيهما ازدياد في قيمة السطح النوعي. وتم استخدام الشكل الخطي لعلاقة دوبينين-رادوشكيفتش [8] لحساب حجم المسام الدقيق في العينتين Cly-Al(2) و Cly-Al(3) فقط. يبدي الشكل (8) رسومات DR، ويظهر الانحراف عن الخطية في مجال الضغوط النسبية المتوسطة والعالية نتيجة التوسع في المسام، وازدياد نسبة المسام الانتقالية، وتم حساب قيمة V_0 باستخدام العلاقة:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 p / p_0 \quad (6)$$

حيث تمثل V حجم الغاز الممتز، و D ثابت دوبينين، ويرتبط ثابت دوبينين مع طاقة الإمتزاز بالعلاقة التالية:

$$E_0 = 2.8574 / \Delta^{1/2} \quad (7)$$

ويبين الجدول (2) قيم طاقة الإمتزاز "مميزة للإمتزاز الفيزيائي"، وحسب عرض المسام من العلاقة [9]:

$$L = 16.5 / E_0 \quad (8)$$

نلاحظ من الجدول (2) أن قيم حجم المسام الدقيق V_0 صغيرة جداً مقارنة مع حجم المسام الكلي، وبالتالي احتواء العينات على نسبة صغيرة جداً من المسام الدقيقة حتى أنه يمكن القول أن العينة Cly-Al(3) لا تحتوي على مسام دقيقة تقريباً، رغم الازدياد في قيمة السطح النوعي.

الاستنتاجات:

نستنتج مما سبق أن معالجة العينات باستخدام بوليمير الألمنيوم (Al_{13}) قد أدى إلى توضع هذا البوليمير بين الخلايا الأساسية على شكل جسر، الأمر الذي أدى إلى ازدياد الفراغ بين هذه الخلايا وبالتالي ازدياد السطح النوعي لهذه العينات.

تختلف نسبة الجسر الألوميني داخل الفراغات من عينة إلى أخرى، وهذا ما أكدناه في عمل سابق، وبالتالي يمكن القول إن معالجة العينات الغضارية باستخدام البوليمير الألوميني تؤدي إلى تحسن واضح في البنية المسامية لهذه العينات، الأمر الذي يمكن الاستفادة منه في مجالات عدة، وخاصة في مجال الحفز الكيميائي. يمكن الاعتماد على النتائج التي حصلنا عليها واستخدامها لدراسة بعض أنواع من الغضار السوري المتواجدة بكثرة في القطر العربي السوري، وبالتالي إمكانية الاستفادة من هذه المادة في مجالات مختلفة، وهذا ما نعمل عليه حالياً.

المراجع:

1. VANDAMME, H.; HASSOUN, N.; BERGAYA, F.; SETTONETL,R. *Projet DE Brevet N⁰: FR.8709763- Nouveaux catalyseurs de methannisation du gaz de synthesis a base d'argiles pontees stables a haute temperature,France.1987.pp.6-10.*
2. JOHANSSON, G.- *On the crystal structure of some basic aluminium salts.Acta Chem.Scand 14, 1960, PP. 749-773.*
3. TIGHIT, D. *These d Etat, Universite de Montpellier.- Preparation de catalyseurs de craquages obtenus a partir d argiles ,1986, PP. 37 -39.*
4. . GREEGG, S.J.; SING, K.S.- *Adsorption, Surface Area and Porosity, 1984, PP. 106-110 (in Russian)*
5. RAHEB, IBRAHIM.- *Investigation of the texture properties of Syrian ore containing zeolite. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research-Basic Science , vol. 25.N⁰. 15, 2003, PP.9-19.*
6. LIPPENS, B.C.; LINSEN, B.G,and DE-BOER, J.H. *J.catalysis,vol.3.1965, PP.32-37., J.Catalysis,vol.4. 1964, PP.319-323.*
7. GGREEGG, S.J. and SING K,S.W-*Adsorption, Surface Area and Porosity, Acad.Press.1967, PP.195-231.*
8. GREEGG, S.J.; SING, K.S.- *Adsorption, Surface Area and Porosity. 1984. PP.232-240.*
9. SUZUKI, M.. *Water Sci. Tech., V.23. 1991, P.1649.*