

تأثير المعالجة الحمضية على خواص الزيوليت السوري

الدكتور ابراهيم راهب*

(قبل للنشر في 2004/10/3)

□ الملخص □

استخدمت في الدراسة عينات من الخامات السورية الحاملة للزيوليت من منطقة تل السيس وهي TS-7, TS-9, TS-14, TS-18. تمت المعالجة باستخدام محلول حمض كلور الماء عند قيمة $pH=4$. لقد بينت الدراسة أن المعالجة الحمضية لعينات الزيوليت تؤثر بشكل إيجابي في خواص البنية النسيجية لهذه العينات، حيث تؤدي إلى ازدياد في قيمة السطح النوعي لجميع العينات وينسب مختلفة، وصلت إلى حوالي 40 % للعينة TS-9. تبدي المعالجة الحمضية تأثيراً واضحاً في نسبة المسام الدقيقة، وحيث تزداد هذه النسبة في جميع العينات، كما بينت الدراسة أن المعالجة الحمضية تؤدي إلى تناقص في قيمة نصف قطر المسام الوسطي بشكل واضح، وتغير في خواص البنية النسيجية الأخرى كطاقة الامتزاز وقيمة ثابت BET. تؤدي المعالجة الحمضية للخامات السورية الحاملة للزيوليت إلى تحسين مواصفات هذه الخامات مما يفتح آفاقاً جديدة لإمكانية استخدامها في مجالات مختلفة.

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

Influence of Acidic Treatment on the Properties of Syrian Zeolite

Dr. Ibrahim Raheb*

(Accepted 3/10/2004)

□ ABSTRACT □

We use four samples of Syrian Zeolite TS-7, TS-9 ,TS-14, TS-18, collected from Tell- Assis.

The treatment was carried with solution of HCl (pH=4).The acidic treatment leads to positive changes in the texture properties of the samples. The surface area increases for all samples, and the percent of microporosity also increases. The acidic treatment shows that the medium pore radii decreasing. The other texture properties change the energy of adsorption and C_{BET} .

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

مقدمة :

يستخدم الزيوليت ذو المنشأ الطبيعي عالمياً على نطاق واسع في مجالات مختلفة، مثل عمليات التجفيف والفصل والحفز الكيميائي، وذلك لرخص ثمنه. تتوضع الخامات الحاملة للزيوليت في مناطق مختلفة من سورية أجرينا في أعمال سابقة دراسات توصيفية لبعض العينات من الخامات السورية الحاملة للزيوليت من منطقة تل السيس [1]. وقد بينت تلك الدراسات احتواء هذه العينات على الزيوليت، وتبين أن هذه العينات تتمتع بسطح نوعي جيد وتحتوي على بنية مسامية حيث تحتوي على نسبة غالبية من المسام الانتقالية ونسبة حوالي 25 % من المسام الدقيقة [2]. لقد بينت دراسات التبادل الشاردي على هذه العينات أن السعة التبادلية لها تتراوح ما بين 0.5-1.57 m.mol/g [3]. إن الزيوليت الطبيعي لا يكون نقياً حيث يتواجد مختلطاً في معظم الحالات مع بعض الفلزات الأخرى، وإن النتائج المشجعة التي حصلنا عليها من خلال الدراسات السابقة دفعتنا لمتابعة البحث في هذا المجال، وخاصةً باتجاه محاولة تحسين مواصفات الخامات الحاملة للزيوليت، وذلك من خلال إجراء بعض المعالجات الفيزيو-كيميائية لهذه الخامات، وحاولنا في هذه الدراسة تحسين مواصفات العينات المدروسة من خلال المعالجة الحمضية لهذه العينات. تتخرب عادةً البنية الزيوليتية في الأوساط الحمضية القوية، لكن المعالجة بمحلول حمضي عند قيم $pH \geq 4$ لا تؤثر على البنية الزيوليتية [4]. تعمل المحاليل الحمضية الضعيفة على تنقية الخامات من بعض المركبات وخاصة الكالسيوم وتساعد على فتح المسام داخل البنية الزيوليتية.

أهمية البحث:

تأتي أهمية هذا البحث من حيث كونه خطوة جديدة تساهم في الحصول على معلومات جديدة عن الخامات السورية الحاملة للزيوليت ومحاولة تحسين مواصفاتها الفيزيو-كيميائية .

هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة تأثير المعالجة الحمضية على السطح النوعي، وعلى توزيع المسام داخل العينات.

العمل التجريبي:

استخدمنا للدراسة عينات من الزيوليت على شكل مسحوق ناعم. كما تم تحضير محلول حمض كلور الماء له قيمة $pH = 4$ ، وذلك بإضافة قطرات من حمض كلور الماء المركز إلى لتر من الماء المقطر، وتم تحديد قيمة pH باستخدام جهاز pH-meter. يشكل المحلول الناتج محلولاً ابتدائياً. أخذنا 100ml من المحلول الابتدائي إلى أرلنماير وأضفنا إلى هذا المحلول كمية 1g من مسحوق إحدى العينات، وذلك مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي لمدة ست ساعات، وبحيث يكون مسرى جهاز الـ pH مغموراً في المحلول. وللمحافظة على قيمة pH من الازدياد وضعنا فوق الأرنماير سحاحة تحتوي على المحلول الابتدائي لإضافة كمية من هذا المحلول بحيث تبقى قيمة pH ثابتة، وهكذا تم تكرار العمل بالنسبة لبقية العينات.

بعد الانتهاء من التحريك وفق الزمن المحدد، رشح المحلول الذي يحتوي على عينة الزيوليت وغسل بالماء المقطر للتخلص من آثار الحمض، وذلك حتى الحصول على رشاحة خالية من شوارد الكلور (اختبار نترات الفضة). جفف الراسب عند الدرجة $105^{\circ}C$ في فرن تجفيف، ثم أجرينا دراسات الامتزاز باستخدام تقنية

امتزاز النروجين عند الدرجة 77K ، وذلك باستخدام جهاز امتزاز حجمي آلي مبرمج (Gemini 2375,USA) ، وقبل إجراء عملية الامتزاز تم تفريغ العينات في محطة تفريغ ملحقة بالجهاز وذلك عند الدرجة 250⁰C وتحت الضغط المخفف 10⁻⁴torr لمدة ست ساعات.

النتائج والمناقشة:

تبين منحنيات الامتزاز الناتجة لجميع العينات أنها تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف BDDT [5] ، الشكل (1) . نلاحظ وجود الأنشوجة التخلفية على هذه المنحنيات والتي تدل على وجود التكاثر الشعري في المسام الانتقالية. ويدل الجزء الابتدائي لهذه المنحنيات على وجود نسبة من المسام الدقيقة، وبشكل عام فإن هذه المنحنيات مشابهة لمنحنيات الامتزاز لنفس العينات غير المعالجة بالحمض [2] . وبالتالي فإن العينات تحتوي على المسام الانتقالية والمسام الدقيقة. حسبت المساحة السطحية النوعية للعينات باستخدام علاقة BET الخطية التالية [6]:

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

حيث تمثل V حجم الغاز الممتز عند الشروط النظامية (ccSTP/g) ، وتمثل X=P/P₀ الضغط النسبي، V_m تمثل سعة الطبقة الأحادية، C ثابت BET .

تبين منحنيات BET ، الشكل (2) أنها خطية لجميع العينات المعالجة بالحمض وذلك في مجال علاقة BET (0.04 ≤ X ≤ 0.35) . لقد استخدمت هذه المنحنيات لحساب قيم V_m و C وذلك من خلال قيمتي التقاطع وميل المستقيم، وحسبت قيمة السطح النوعي مقدرة بـ m²/g من العلاقة :

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

وكما في حالة الدراسة التي قمنا بها للعينات قبل المعالجة الحمضية، وللتأكد من قيمة السطح النوعي استخدمنا طرائق المناحي القياسية ومنها $\alpha_s - method, t - method$ [7] ، حيث استخدمنا لرسم المنحنيات القياسية القيم القياسية للسيليكا غير المسامية [8] وذلك بسبب التشابه الكيميائي بين العينات والسيليكا ، حيث تحتوي العينات على نسبة عالية من السيليكا [1] ، ويبين الشكلان (4) (3) منحنيات V - t و V - α_s على التوالي، وتبدي هذه المنحنيات انحرافاً عن الخطية نحو الأعلى مما يدل على احتواء العينات على المسام الانتقالية، وتم حساب المساحة السطحية وفق طريقة t من العلاقة:

$$S_t = 15.47 dV/dt \quad (3)$$

ووفق طريقة α_s من العلاقة:

$$\alpha_s = 2.89m \quad (4)$$

حيث m ميل الجزء الخطي من المنحني

يبين الجدول (1) قيم المساحة السطحية المحسوبة وفق الطرائق المختلفة وقيم C_{BET} ، ويظهر من هذه القيم التطابق الجيد في قيمة المساحة السطحية النوعية.

الجدول (1): قيم المساحة السطحية وثابت BET للعينات المعالجة بالحمض

Sample	$S_{BET}, m^2 / g$	$S_t, m^2 / g$	$S_a, m^2 / g$	C_{BET}
TS-7	113.98	113.90	114.20	184.23
TS-9	103.15	102.81	104.20	442.92
TS-14	93.20	92.27	92.70	650.99
TS-18	79.33	78.61	80.10	279.87

يتبين من خلال المنحنيات التي حصلنا عليها أنها مشابهة للمنحنيات الخاصة بهذه العينات وذلك قبل المعالجة [2] ، مما يدل على أن البنية الزيوليتية والمسامية مازالت موجودة في هذه العينات بعد معالجتها، ويظهر من خلال قيم السطح النوعي للعينات المعالجة أن السطح النوعي يزداد لجميع العينات، وتزداد بشكل واضح قيم C_{BET} لجميع العينات أيضاً.

تظهر منحنيات الامتزاز في الشكل (1) حدوث التكاثر الشعري في المسام الانتقالية نتيجة ظهور الأنشطة التخلفية، ونلاحظ الاختلاف في هذه الأنشطة، والذي يدل على الاختلاف في نوع وشكل وحجم المسام في العينات. أجريت حسابات حجم المسام الكلي V_p بوحدة ml/g وذلك من تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي $P/P_0 = 0.95$ إلى الشكل السائل، وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين السائل عند الدرجة 77K تساوي 0.808 g/cm^3 [9] وذلك بعد ضربه بالثابت 0.001547 وحسب نصف قطر المسام الوسطي من العلاقة:

$$\bar{r} = (2V_p / S_{BET}) 10^4 \quad (5)$$

ويظهر الجدول (2) قيم عوامل البنية المسامية للعينات المعالجة المدروسة، ويتبين أن قيم \bar{r} تقع ضمن مجال المسام الانتقالية. استخدمنا علاقة DR [10] لحساب حجم المسام الدقيقة حيث أن:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 P_0 / P \quad (6)$$

حيث تمثل V_0 حجم المسام الدقيقة، وتمثل V حجم الغاز الممتز، وتمثل D ثابت دوبينين والذي يرتبط مع الطاقة المميزة للامتزاز بالعلاقة:

$$E_0 = 2.8574 / D^{0.5} \quad (7)$$

وتم تحديد عرض المسام L من العلاقة التجريبية التالية [11] :

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

الجدول (2): عوامل البنية المسامية للعينات المعالجة بالحمض

Sample	V_p ml / g	V_0 ml / g	\bar{r}, A^0	L, A^0	D	E_0 kJ / mol	V_0 / V_p %
TS-7	0.1509	0.0446	26.47	11.02	0.0364	14.97	29.56
TS-9	0.1347	0.0426	26.16	11.25	0.0380	14.66	31.6
TS-14	0.1230	0.0397	26.39	11.4	0.0390	14.47	32.27
TS-18	0.1191	0.0316	30.0	10.6	0.0338	15.54	26.5

تظهر منحنيات علاقة DR للعينات المعالجة، الشكل (5) أن المجال الخطي لهذه المنحنيات يكون في

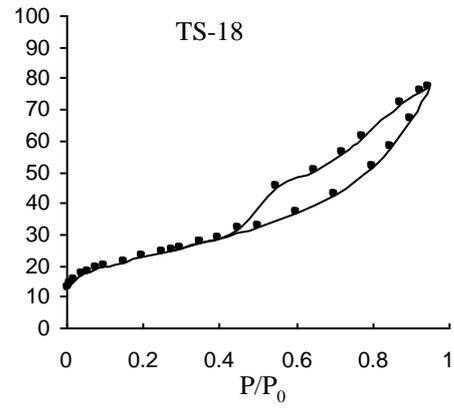
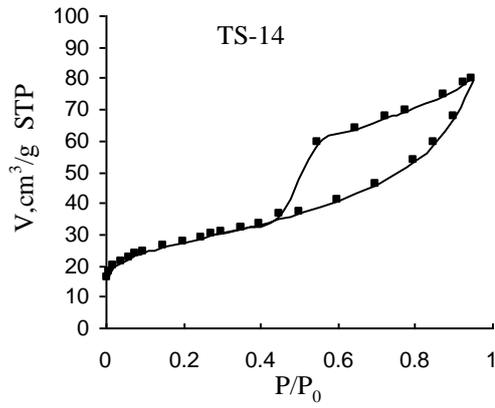
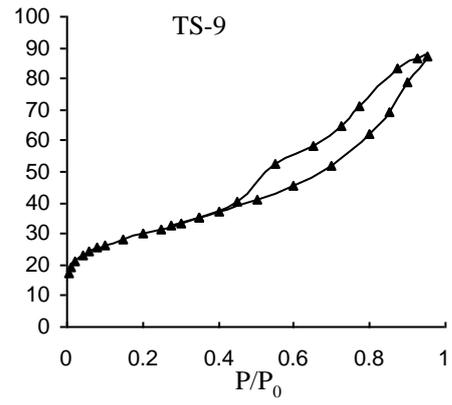
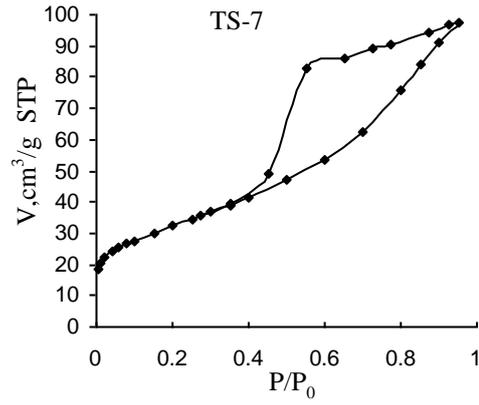
مجال الضغوط النسبية المنخفضة، ثم يبدأ بعد ذلك بالانحراف نحو الأعلى، والذي يدل على وجود المسام الانتقالية، وتم من خلال علاقة DR تحديد حجم المسام الدقيقة ونسبة هذه المسام في العينات، وقد تراوحت هذه النسبة بين % (26-32)، الجدول (1). تقع قيم الطاقة المميزة للامتزاز في المجال $(14.47-15.5)$ kJ/mol وهي مميزة للامتزاز الفيزيائي، أما قيم L فتتراوح في المجال $(10.6-11.4)A^0$.

تم تحديد توزع المسام في العينات باستخدام فرع المج لمنحنيات الامتزاز، وذلك من أجل قيم الضغط النسبي $P/P_0 = 0.95-0.30$ وذلك باستخدام طريقة BJH [12]، ويمثل حجم المسام بالمنحني dV/dr_p بوحدة $ml/g/A^0$ بتابعية $r_p(A^0)$ ، الشكل (6) والذي يعطي نهايات عظمى توفق أقطار المسام الغالبة. من أجل تسهيل المقارنة نورد في الجدول (3) بعض عوامل البنية المسامية للعينات قبل وبعد المعالجة الحمضية.

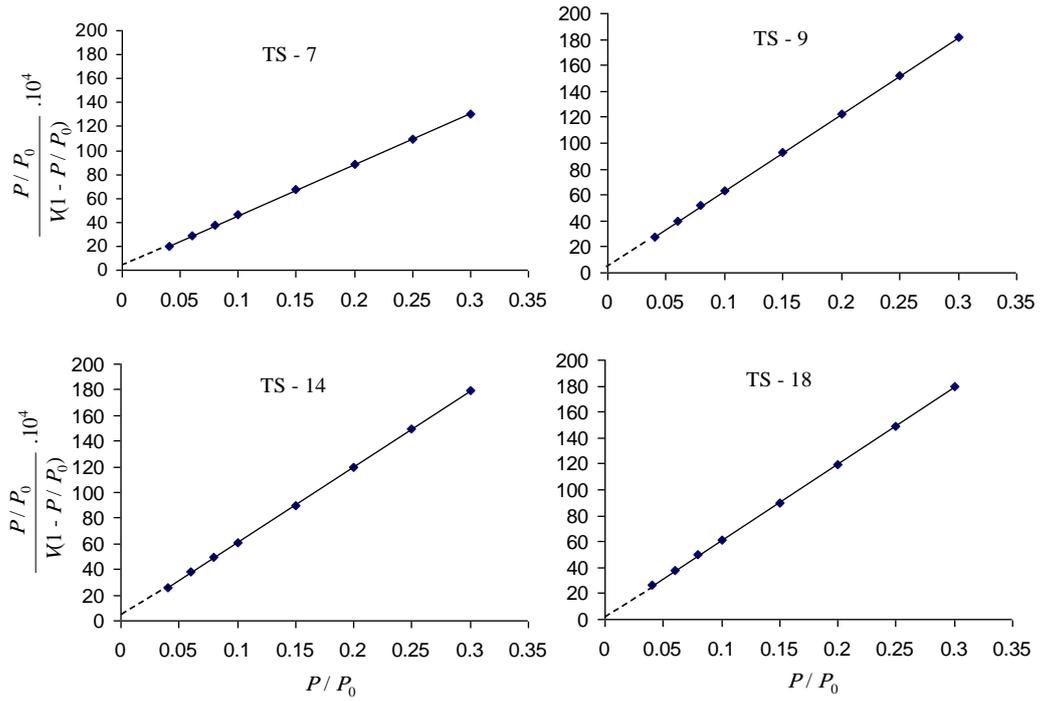
الجدول (3): بعض عوامل البنية المسامية للعينات قبل وبعد المعالجة الحمضية

Sample	S_{BET}		C_{BET}		\bar{r}, A^0		$V_0/V_p, \%$	
	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد
TS-7	101.95	113.98	112.8	184.2	29.97	26.47	24.54	29.56
TS-9	73.15	103.15	149.3	442.9	38.50	26.16	25.14	31.6
TS-14	73.60	93.20	286.2	650.99	34.0	26.39	23.16	32.27
TS-18	66.6	79.33	122.2	279.87	37.7	30.0	19.04	26.5

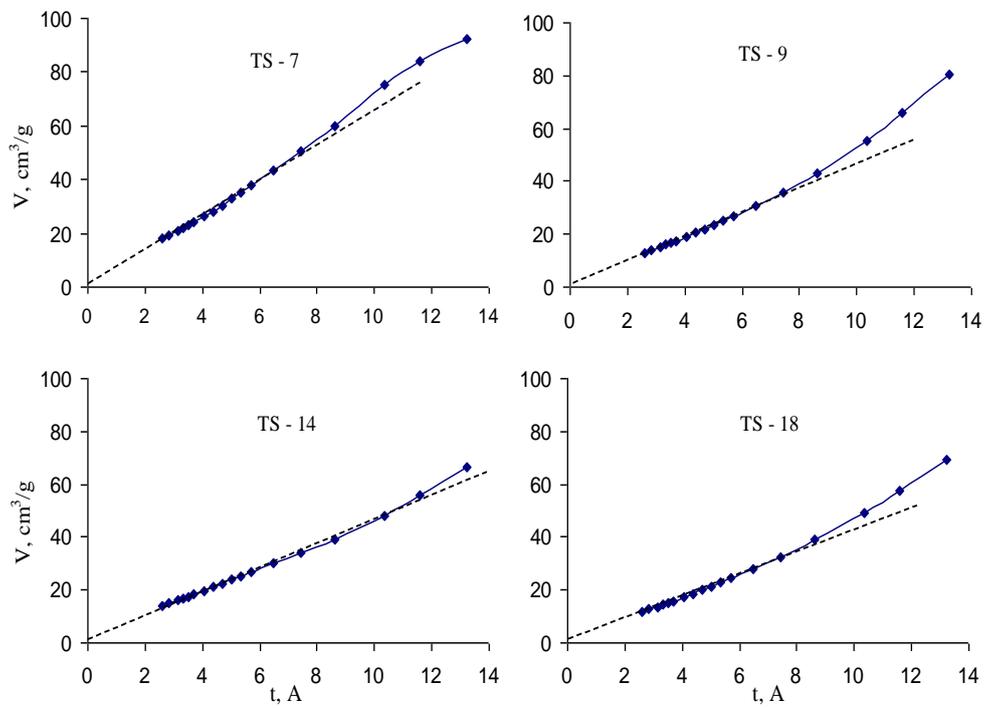
نرى من خلال النتائج التي حصلنا عليها أن السطح النوعي يزداد لجميع العينات المعالجة، وتتراوح نسبة هذه الزيادة من حوالي 12% للعينات TS-7 لتصل إلى حوالي 40% للعينات TS-9 ونلاحظ ازدياد قيمة ثابت BET لجميع العينات أيضاً مما يدل على ازدياد التأثيرات المتبادلة بين الماز والممتز نتيجة تزايد نسبة المسامية الدقيقة في العينات، وبالتالي تزايد تأثير تداخل حقول القوى الناتجة عن جدران المسام [10]، وحيث أن نصف قطر المسام الوسطي قد تناقص بعد المعالجة بسبب ازدياد نسبة المسامية الدقيقة في العينات. وبالنتيجة نجد أن معالجة عينات الخامات السورية الحاملة للزيوليت وفق هذه الدراسة قد أدت إلى تحسين خواص البنية النسيجية لهذه العينات، وبالتالي تحسين الخواص الفيزيو-كيميائية لهذه العينات، واستناداً إلى هذه النتائج لا بد من متابعة تأثير المعالجات الأخرى والتي يمكن أن تساهم في تحسين مواصفات الزيوليت السوري، وبالتالي فتح آفاق جديدة لاستخدامه في مجالات مختلفة، مما يؤدي إلى دفع عملية التنمية في سوريا إلى الأمام.



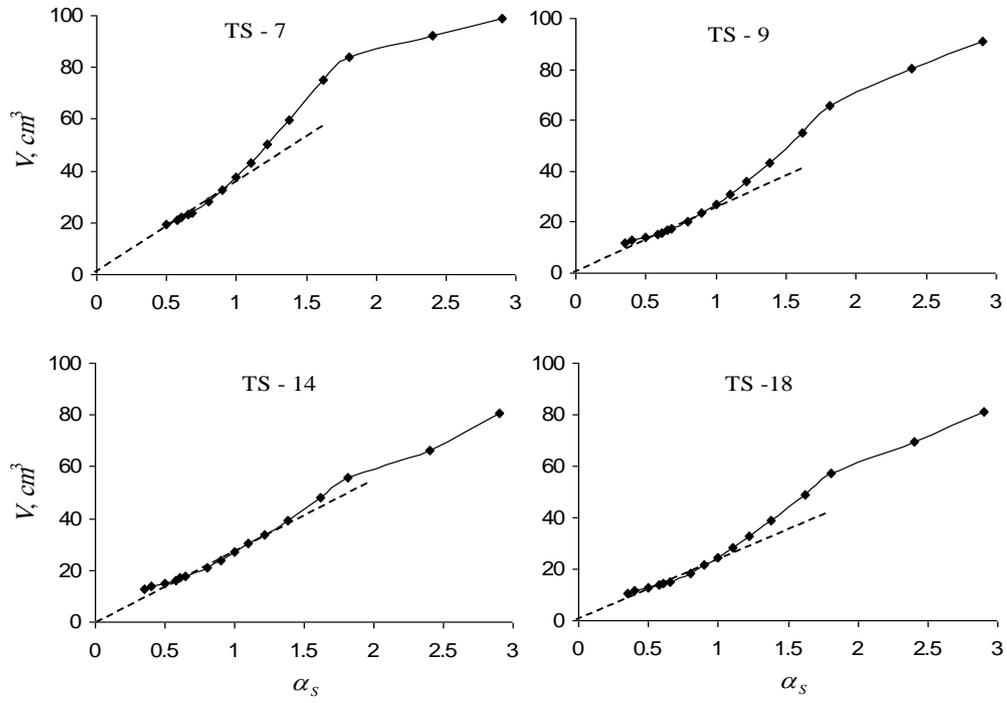
الشكل (1): منحنيات امتزاز-مغ النروجين عند الدرجة 77K للعينات المعالجة بالحمض



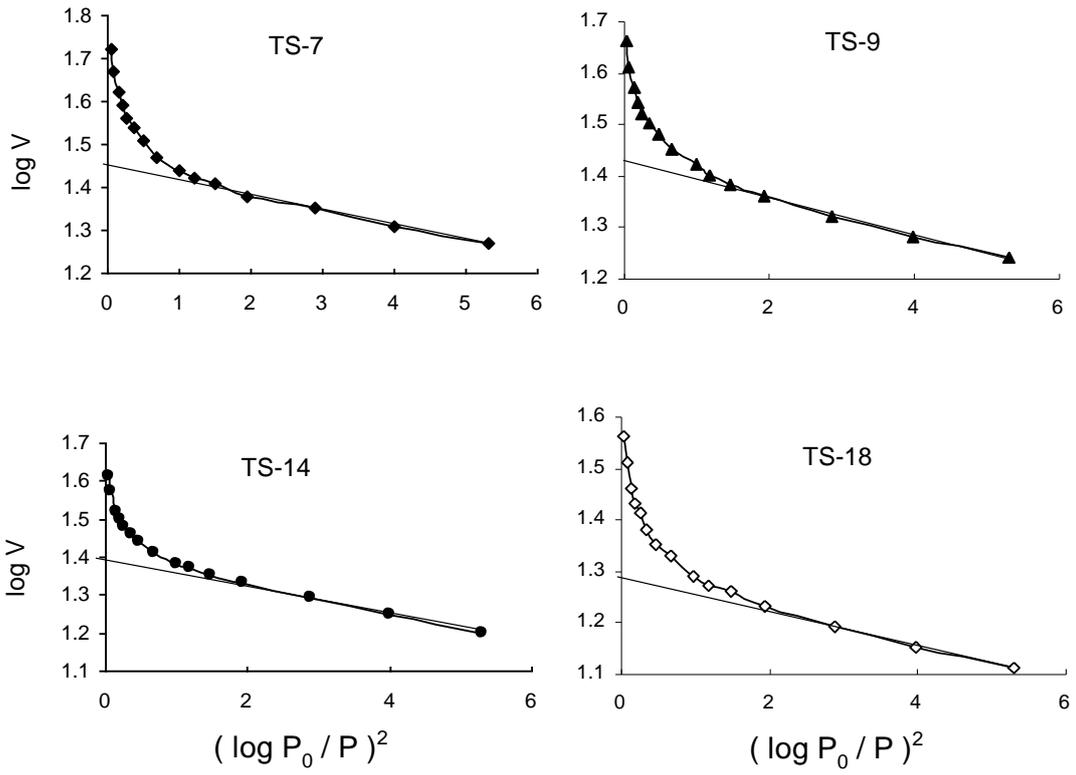
الشكل(2): منحنيات BET الخطية للعينات المعالجة بالحمض



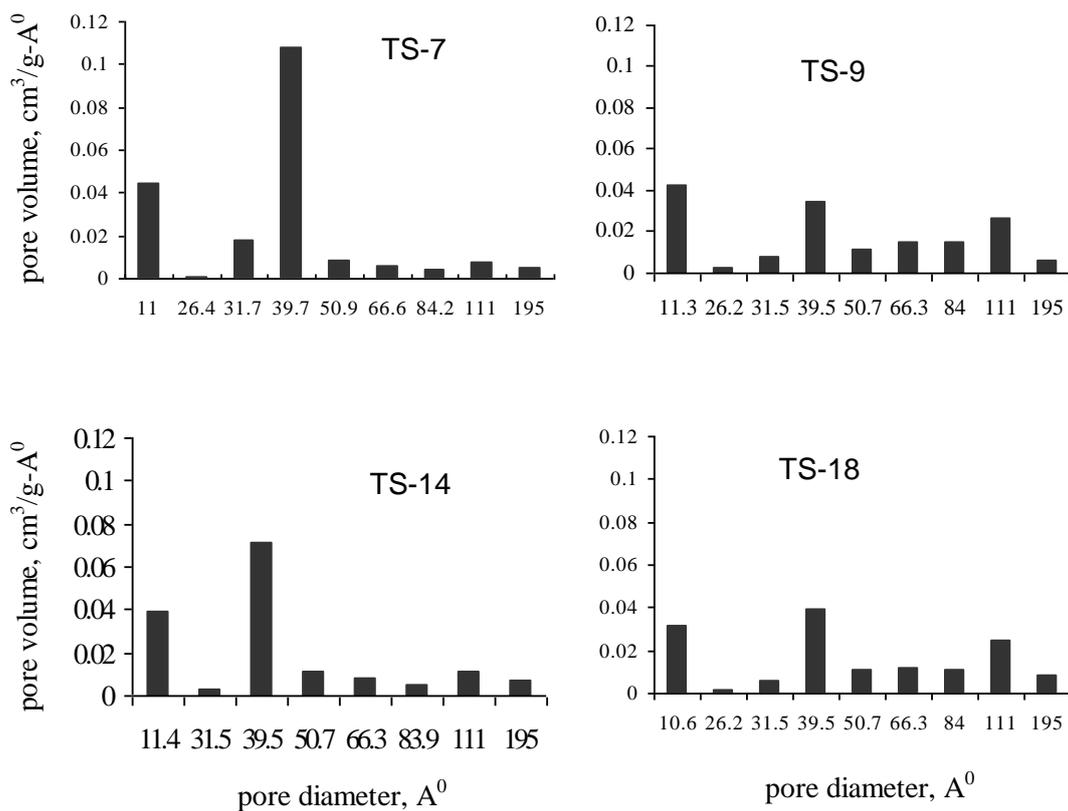
الشكل(3): منحنيات V-t للعينات المعالجة



الشكل (4): منحنيات $V - \alpha_s$ للعينات المعالجة بالحمض



الشكل (5): منحنيات DR للعينات المعالجة بالحمض



الشكل (6): منحنيات توزيع المسام للعينات المعالجة بالحمض

المراجع:

.....

- [1]. ROMIE.A., RAHEB.I., 2003, Characterization of some samples of Syrian zeolite. Tishreen University Journal Basic Science Series (under published).
- [2]. RAHEB.I., 2003, Investigation of the texture properties of Syrian zeolite. Tishreen University Journal Basic Science Series (under published).
- [3]. RAHEB.I., ROMIE.A., 2004, Ion exchange investigation on the Syrian zeolite. Tishreen University Journal Basic Science Series (under published).
- [4]. DONALD W.BRECK., 1976, Zeolite molecular sieves. P.517.
- [5]. BRUNAUER S., DEMMING L.S., DEMMING W.S., and TELLER, 1940, J. Am. chem. soc. V.62, P.1723-1732.

- [6]. BRUNAUER S., EMMETT P.H., and TELLER E., 1938., J. Am. Chem. Soc. V.60, P.309-319.
- [7]. LIPPENS B.C., LINSEN B.G., and DE-BOER J.H., 1964., J. catalysis, V.3, P. 32-37., 1965., J. catalysis, V. 4, P. 319-323.
- [8]. GREEGG S.J., SING K.S., 1984, Adsorption, surface area and porosity, P.106-110 (in Russian).
- [9]. GREEGG S.J., and SING K.S., 1967., Adsorption, surface area and porosity, Acad. Press, P. 195-231.
- [10]. GREEGG S.G., SING K.S., 1984, Adsorption, surface area and porosity, P. 232-240.
- [11]. SUZUKI M., 1991., Water Sci. Tech. V. 23, P. 1649.
- [12]. BARRETT E.P., JOYNER L.G., and HALENDA P.P., J. Am. Chem. Soc. V. 73, P. 373.