دعوة لتوظيف الزيوليت الصّنعي في حل المشكلات البيئية

د. ندى سلمان ، قسم الجيولوجيا ـ جامعة تشرين
Salman.nada@gmail.com

ـ مقدمة:

تعتبر المشاكل البيئية من أهم المسائل المطروحة للمناقشة والمعالجة في القطر العربي السوري، وتقع مسؤولية كبيرة على عاتق القيّمين على البحث العلمي لتطوير تقنيات جديدة، اقتصادية وفعّالة لتوظيفها في حل هذه المشاكل. وبداية كان الدور الأهم للجيولوجيين السوريين في البحث عن مواد فلزية طبيعية فعّالة في مجالات التنقية البيئية ومجالات أخرى متنوعة. هذه المواد هي الزيوليتات، والتي تبيّن أنها قد تكون مواد واعدة في تطبيقات بيئية وصناعية مختلفة. ونظراً لوجود فلزات أخرى غير زيوليتية مرافقة للتشكيلات الزيوليتية فقد ظهرت مشاكل عدم نقاوة الطور في الزيوليت الطبيعي (وهي مشكلة حقيقية تؤثر في مدى فعّالية الزيوليت نفسه أثناء التطبيق) فقد كان الاتجاه لاصطناع الزيوليت مخبرياً أمراً في غاية الأهمية لتدارك مشاكل من هذا النوع في الزيوليت الطبيعي، بالإضافة إلى إمكانية التحكم بنسبة السيليكا في الطور الزيوليتي المصطنع وكذلك تعديل خصائصه الفيزيائية والكيميائية بما يتناسب والمشكلة المطروحة.

تتشكل الزيوليتات طبيعياً من الزجاج البركاني الموجود في البحيرات القلوية القديمة نتيجة لتفاعل أملاحها المنحلة مع الرماد في وسط مائي، وتعرّف بأنها ألومينوسيليكات مائية متبلورة للمعادن القلوية والقلوية الترابية ذات هيكل بنيوي فجوي ثلاثي الأبعاد مؤلف من قنوات وأقفاص كبيرة الحجم. تستضاف جزيئات الماء والشوارد الموجبة ضمن فراغاته الهيكلية. هناك تنوع كبير للبنيات البلورية للزيوليتات الطبيعية، وقد تمت محاكاة الكثير منها مخبرياً.

تم أول وصف لزيوليت طبيعي من قبل العالم السويدي Cronstedt[1] في العام 1756 ، لكن الدراسة الأولى النظامية لاصطناع الزيوليتات كانت من قبل العالم البريطاني Barrer[2] وفريق بحثه في أواخر عام 1940، ولاحقاً استخدمت الزيوليتات بشكل واسع النطاق كمناخل جزيئية وماصّات في عمليات التبادل الشاردي والوساطة الكيميائية في الصناعة البترو كيميائية وذلك بسبب بنية فجواتها المعقدة إلى حد جعلها من أهم المواد المستخدمة صناعياً وبيئياً.

ـ المشكلات البيئية القابلة للحل باستخدام الزيوليت الصنعي:

1- تعتبر الزيوليتات مواد محفزة Catalysts تلعب دور هام في الوساطة الكيميائية في الكثير من التفاعلات الكيميائية الهامة صناعياً كالصناعات البترولية و البتروكيميائية.

2- تستخدم الزيوليتات في عمليات امتصاص أو ادمصاص الكثير من الجزيئات العضوية و غير العضوية استناداً إلى أبعاد كل من الفجوات الزيوليتية و الجزيئات، أي أنها تعمل كمناخل جزيئية، ومن تطبيقاتها فصل الغازات، إزالة المركبات السامة من الهواء، تجفيف الغازات من الرطوبة، كذلك يمكن التحكم بأبعاد فجوات الزيوليت المصطنع بما يتناسب وحجم بعض الجزيئات المشعة، ويمكن اصطياد وعزل هذه الجزيئات بتسخين العينة الزيوليتية المستخدمة.

3- تمتلك الزيوليتات خاصية التبادل الشاردي ما أدى إلى استخدامها في مجال تنقية المياه من الأمونيا و المعلقات الصلبة والشوارد غير الرغوب فيها، أي تستخدم كفلاتر في عمليات التنقية.

- النهج العام لاصطناع بلورات زيوليتية من نوع Y و A مخبرياً:

يجب أن تشتمل المواد الأولية الداخلة في التفاعل على مصدر للسيليكا، مصدر للألومينا، ومصدر قلوي (عادة هيدروكسيد الصوديوم) بالإضافة إلى الماء. إن المبدأ العام لاصطناع Y و A تتلخص باستخدام جل ألومينوسيليكاتي له الصيغة المولية العامة:

$$x\mathrm{SiO_2} \,.\, y\,\mathrm{Al_2O_3} \,.\, m\,\mathrm{NaOH} \,.\, n\,\mathrm{H_2O}$$

يحضّر الجل الألومينوسيليكاتي في كل حالة بمزج محلول السيليكات مع محلول الألومينات في وسط قلوي بدرجة pH عالية نسبياً بهيئة هيدروكسيد المعدن القلوي أو أي أساس قوي آخر. ويجب أن يتم الاصطناع في ظروف هيدروترمالية منخفضة الحرارة مترافقة مع ضغط ذاتي منخفض، ودرجة عالية من فوق الإشباع لمركبات الجل والتي تقود إلى تشكيل عدد كبير من البلورات. عادة ما يتطلب زمن تبلور من بضعة ساعات إلى عدة أيام. يبدأ التبلور بتشكل الطلائع البلورية و ذلك بإنتاج بذور تبلور حيث ينحل بعضها ليغذي النويات الأخرى الأكثر ثباتاً و يزداد حجم الأخيرة مكونة البلورات الأولية التي تنمو بدورها مشكلة بلورات الزيوليت النهائية. تعد الزيوليتات أطوار متوسطة الثبات (metastable) حيث يمكن أن يعاد تبلور طور زيوليتي إلى طور آخر أكثر ثباتاً. يتراوح حجم بلورات الزيوليت الناتجة بين 1 إلى عدة عشرات من المايكرومترات.

- الطرق و التقنيات المستخدمة في دراسة الزيوليتات الصّنعية:

- القياس بطريقة انعراج أشعة X للمسحوق (XRD) لتحديد البنية البلورية للزيوليت المدروس.

- القياس بالأشعة تحت الحمراء في المدى المتوسط FTIR spectroscopy لدراسة أدق لهوية البنية البلورية ومحتوى Si في الزيوليت المدروس حيث تم تحديد أماكن التوضع المحلية للوحدات البنيوية SiO4, AlO4 .

- الماسح الإلكتروني (SEM) وتحليل الطاقة المنتشرة (EDX) والذي استخدم من أجل مراقبة وتحديد مورفولوجية وحجم بلورات الزيوليت المدروس.

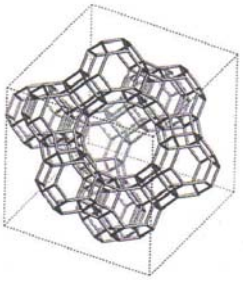
- القياس بطريقة الرنين المغناطيسي النووي لنواة نظير السيليسيوم ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy لتحديد محتوى Si في العينة.

- طريقة التحليل الكيميائي باستخدام مطياف ICP OES من أجل التحليل الكمي للعناصر الرئيسية في العينة بدقة عالية بالإضافة إلى الشوائب.

- القياس BET surface لتحديد سعة الامتصاص للزيوليتات المصنعة مخبريا بطريقة امتصاص النتروجين بدرجة حرارة 77.4 K .

- أمثلة عن بعض الأنواع الزيوليتية الهامة:

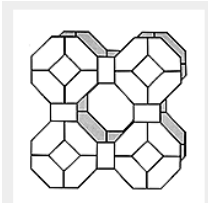
يعتبر فلز الفاوجازيت من الفلزات الطبيعية النادرة والمهمة في الكثير من التطبيقات، لذا فقد تم اصطناع بنية تحاكي هيكله الشبكي متمثلة بالنوع Y مخبرياً ضمن ظروف هيدروترمالية. النظام البلوري ل Y مكعبي عالي التناظر ذو النمط التناظري Fd-3m ، ومعامل الخلية البلورية فيه له القيمة الوسطى a=24.345Å ونسبة Si/Al=2.4283 . يمكن زيادة هذه النسبة بالاصطناع المباشر أو بعمليات غير مباشرة. تعطى الصيغة البنيوية المثالية للهيكل البلوري للزيوليت نوع Y بالشكل:



Y-type Zeolite

$$Na_{56}[Al_{56}Si_{136}O_{384}]\ 250\ H_2O$$

ومن تطبيقاته: عملية تكسير النفط الثقيل FCC وذلك بعد معالجة الزيوليت بعملية التبخير Steaming Process للحصول على المواقع الحمضية اللازمة لهذه العملية.أما الزيوليت الصّنعي من نوع A فلا يحاكي أية بنية زيوليتية موجودة في الطبيعة و هو نوع مخبري مبتكر. النظام البلوري ل A مكعبي عالي التناظر ذو النمط التناظري Fm-3c ، ومعامل الخلية البلورية فيه له القيمة الوسطى a=24.61 Å مع Si/Al=1 وتعطى صيغته البنيوية بالشكل التالي: $Na_{96}[Al_{96}Si_{96}O_{384}]\ 216\ H_2O$. من تطبيقاته البيئية تخليص غاز الميتان الطبيعي من غاز كبريت الهيدروجين H_2S السام.



A-type Zeolite

<u>-استخدام الزيوليت الصنعي نوع Y في عملية FCC:</u>

تعتبر عملية التكسير الحفزي للنفط الخام FCC هامة في الحصول على مشتقات نفطية خفيفة. يستخدم زيوليت Y في تفاعلات التكسير هذه كمحفز لهذه التفاعلات بواسطة المواقع الحمضية الفعّالة فيه. يتم

الحصول على النوع البروتوني الحمضي الفعّال من Y عن طريق تحضيره بعدة خطوات تبدأ بإجراء تبادل شاردي كمرحلة أولى ما بين شوارد Na^+ للزيوليت وشوارد NH_4^+ المنحلة والتي يمكن الحصول عليها من محاليل أملاح كبريتات أو نترات الأمونيوم، ثم التجفيف الحراري عند الدرجة 450 مئوية (Calcination) إلى أن ينطلق غاز النشادر وتبقى شوارد H^+ داخل الهيكل الزيوليتي ومن ثم إجراء عملية التبخير Steaming لزيوليت Yحيث توضع العينة ضمن سرير داخل جهاز التبخير وترفع درجة الحرارة. بازدياد الحرارة تتخرب روابط Al وتحل محلها روابط Si-O-Si أي تتم عملية سيلسة الهيكل الزيوليتي فنحصل بالنهاية عند الدرجة 773K على هيكل سيليسي مقاوم للأحماض و ذو محتوى Si عالي والذي يستخدم في تطبيقات FCC.

استخدام الزيوليت الصنعي نوع A في تنقية الغاز الأرضي:

يحتوي الغاز الميتان الأرضي CH_4 على خليط من الغازات المرافقة مثل CO_2, H_2S, N_2 . يمكن توظيف الزيوليت A في تنقيته بتمرير الغاز الأرضي من خلاله.

وهنا تحدث عملية انتقائية لمرور الغازات خارج العينة الزيوليتية و أول ما يخرج غاز الميتان و من ثم غاز النتروجن. يجري تفاعل كيميائي ما بين H_2S , H_2O معطياً COS و H_2O حسب التفاعل:

$COS+H_2O \iff H_2S+CO_2$ ويستمر هذا التفاعل إلى أن ينتهي محتوى العينة من CO_2، ذلك أن جزيئات الماء في الطرف الأيمن من التفاعل هي الوحيدة القادرة على الولوج إلى أقفاص بيتا بسبب نصف قطر جزيئاتها المناسب وهذا ما يجبر التفاعل للحدوث باتجاه تشكيل COS. وهنا تكمن أهمية الوصول إلى طريقة لإبقاء COS لفترة من الزمن إلى حين التنقية قبل أن يعود التفاعل العكوس للحدوث بالاتجاه الآخر وتشكيل H2S من جديد من أجل التوازن. كما و يمتلك زيوليت A قابلية استبدال الكاتيونات الداخلية ضمن هيكله بأخرى على أساس انتقائية شاردية محددة بقطر كل من الشاردة و الفجوات، حيث ترتبط الكاتيونات ضمن الزيوليت بشكل ضعيف بالهيكل و يمكن استبدالها ببساطة بالكاتيونات الموجودة في الوسط المائي المحيط. يمكن تطبيق هذه الميزة كطريقة لإزالة عسرة المياه حيث تستبدل شوارد Mg^+ , Ca^+ الموجودة بالماء بشوارد Na^+ الموجودة في الهيكل الزيوليتي.

- المراجع:

[1] A. F. Cronstedt, Konglike Svenska Vetenstapf Academica Handlingar, Vol. 18 (1756) 111.
[2] Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London, New York 1982.
[3] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves; structure, chemistry, and use. John Wiley & Sons, New York 1974.
[4] D. M. Gnter et al., in Synthesis of Microporous Materials, Vol. I, Molecular Sieves, 1992, p6.
[5] W. Lutz, J.-Chr. Buhl, H. Thamm, a New COS-Suppressing Zeolite for Gas-Sweetening, Erdoel Erdgas Kohle, Katalysatoren, 1999, Vol. 2, p 87-89.
[6] Nada Salman, Phd work, Crystal Chemical Studies on the Growth Size Problem of Y Zeolite, November 2006.