



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة :

ماستر أكاديمي

الميدان : علوم وتكنولوجيا

الشعبة : هندسة الطرائق

التخصص : هندسة كيميائية

من اعداد :

بالنور أنفال شريط ايمان طريللي مليكة

باهي خبيب العمري عبدالنور

عنوان المذكرة

توليف الزيوليت من بقايا الزجاج دراسة نظرية

تمت مناقشة المذكرة في : 2023/06/08

أمام اللجنة المكونة من الأساتذة :

جامعة الوادي

رئيساً

د. رغيوة عبد الله

جامعة الوادي

مناقشاً

د. بن الصغير البشير

جامعة الوادي

مؤطراً

د. رولحنة نورالدين

الموسم الجامعي : 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر و عرفان

" رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحا ترضاه
وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين"

الحمد لله على إحسانه والشكر له على توفيقه وامتنانه

نتقدم بجزيل الشكر

إلى من شرفنا بإشرافه على مذكرة بحثنا

الأستاذ الدكتور **نورالدين رواحنة** الذي لن تكفي حروف

هذه المذكرة لإيفائه حقه بتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن والتي ساهمت بشكل كبير في
إتمام واستكمال هذا العمل.

إلى اللجنة الموقرة التي ناقشت هذه المذكرة.

إلى كافة أساتذة كلية التكنولوجيا عامة وقسم هندسة الطرائق خاصة

وإلى كل معلم علمنا أو حرفا

كما نتوجه بخالص شكرنا وتقديرنا لكل من ساعدنا من قريب أو من

بعيد على إنجاز وإتمام هذا العمل.

إهداء

إلى أبي العطوف.... قدوتي ومثلي الأعلى في الحياة ، فهو من علّمني كيف أعيش بكرامة وشموخ.
إلى أمي الحنونة.... لا أجد كلمات يمكن أن تمنحها حقها ، فهي ملحمة الحب وفرحة العمر ومثال التفاني
والعطاء.

إلى إخوتي.... الذين قال فيهم المولى عز وجل " سنشد عضدك بأخيك "

سندي وعضدي ومشاطري أفرحي وأحزاني.

إلى جميع الأصدقاء والأقارب وإلى كل من يحمل لقب باهي

أهدي إليكم بحثي العلمي في :

توليف الزيوليت من بقايا الزجاج

باهي خبيب



إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على النبي المصطفى
الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبفضله تنزل الخيرات والبركات وبتوفيقه تتحقق المقاصد والغايات

اهدي تخرجي وثمره نجاحي

الى من تجرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب ، من كلت أنامله لي لحظة سعادة
من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم والحياة وأرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان
قطافها بعد طول انتظار.... الى القلب الكبير

والدي العزيز

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء الى القلب الناصح باليباض الى من تمننت ان تراني هنا

وإلى من كان دعائها سر نجاحي

أمي الحبيبة

الى من حبهم يجري في عروقي ويلهج

بنكرهم فوادي

أخواتي

الى من فارقتني تاركة حزنا وشوقا كبير رحمة الله عليها

جدتي العزيزة

الى جميع عائلتي

والى من له الفضل الكبير في تشجيعي وتحفيزي استاذي

عمارني فريد

العمري عبدالنور



إهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

الحمد لله على جزيل فضله وعلى عظيم نعمته في مضمار الحياة جرينا جهداً وصبراً وتلك الليالي الطوال
سهرناها للوصول إلى هذا اليوم والحمد لله تحقق الأمل المنشود

أهدي فرحتي وثمره تعبتي...

إلى جنتي ومن سهرت ليالٍ طويلة من أجل راحتي، ومن استيقظت فجرًا من أجل الدعاء لي

"أمي الحبيبة"

إلى من أعطى دون انتظار مقابل، أعترف بفضلته برّاً له

"والدي الغالي"

إلى عزي في هذه الحياة، حماه المولى لي ورعاه

"خطيبي الحبيب"

إلى من انتظروا قطاف ثمرة جهدي طويلاً فكانوا شركاء كل بسمه ودمعة وحسرة.. أحباب قلبي

"إخوتي"

إلى من رحلت باكراً تاركة في قلبي غصة لا تزول لآخر العمر

"جدتي العزيزة"

إلى كل من كان له أثر في نفسي وأحبهم قلبي ونسيهم قلبي

وعسى الله أن يجعل فرحة تخرجي تضوي باقي سنيني وعسى الفرح ما يفارقني

طريلي مليكة



إهداء

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها ان تكون... ولم يكن الحلم قريبا ولا الطريق محفوفا بالتسهيلات لكنني فعلتها.

أهدي تخرجي...

الى من كلله الله بالهبة والوقار... الى من علمني العطاء بدون انتظار... الى من أحمل اسمه بكل افتخار.

" أبي الغالي "

الى جنتي... الى التي رأني قلبها قبل عينيها، وحننتني احشاؤها قبل يديها، الى التي دعواها احاطتني طوال هذا السبيل.

" أمي الغالية "

الى ملاكي في الحياة... الى من كان دعاؤها سر نجاحي... الى بسمه الحياة وسر الوجود

" جدتي الغالية "

الى من خفتم عني مشقة هذه الأيام وكنتم داعمين ومساندين حتى نهاية الطريق

" ه.ع ن، اخوتي "

وأخيرا وليس اخرا أهدي هذا العمل المتواضع الى كل من يتكبد عناء قراءته سواء لتقييمه او لزيادة علمه او لإشباع فضوله.

والحمد لله على ما تبقى، وعلى ما هو آت، الحمد لله دائما وابدأ.

ايمان شريط



إهداء

الحمد لله الذي ما تم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلله وما تخطى العبد من عقبات وصعوبات إلا بتوفيقه ومعونته...لطالما كان حلما انتظرتة...اليوم وبكل فخر تخرجت من مرحلة الماستر.

اهدي ثمرة جهدي وخلاصة عملي

إلى من رضاها غايتي وطموحي...فأعطتني الكثير ولم تنتظر الشكر
إلى باعثة العزم والتصميم والإرادة...صاحبة البصمة الصادقة في حياتي.

"والدتي الحبيبة"

إلى الانسان الذي علمني كيف يكون الصبر طريقا للنجاح...السند والقُدوة.

"والدي الحبيب"

إلى من عشت معهم أحلى الأيام وأمرها إلى من هم أئمن وأجمل ما في هذه الدنيا.

"أخوتي"

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أخطاها بثبات بفضل من الله ومنه.

"الحمد لله حمدا كثيرا"

بالنور أنفال



المخلص

الملخص

من خلال دراستنا النظرية لعملية توليف الزيوليت من بقايا الزجاج. قد توصلنا إلى أن نفايات الزجاج تعتبر مشكلة بيئية لا بد من الحد منها من خلال تحويل هذه النفايات الى مادة مفيدة وذات قيمة يمكن من خلالها تحقيق فوائد بيئية واقتصادية مثل الزيوليت .

الزيوليت هو مادة مسامية دقيقة متبلورة يسهل اختراقها، وتنقسم الى نوعين: الطبيعي والصناعي. نظرا لاستنزاف الزيوليت الطبيعي لجأ الباحثون الى تحضيره وتطويره صناعيا. بعد تحليل نتائج مختلف الدراسات تبين ان الزيوليت يمتاز بخصائص فريدة كقدرته على تبادل الأيونات وسرعته العالية في امتصاص الماء وفصل المركبات وغيرها، وهنا تكمن أهميته لاستخدامه في مجالات عديدة كالصناعة والصناعات البتروكيميائية، الزراعة ومعالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: زيوليت، مادة مسامية، تبادل الأيونات، فصل المركبات ، بقايا الزجاج.

Abstract

Through our theoretical study of the process of synthesizing zeolite from glass residues. We have concluded that glass waste is an environmental problem that must be reduced by converting this waste into a useful and valuable material through which environmental and economic benefits such as zeolite can be achieved.

Zeolite is a porous, microcrystalline, porous material, and it is divided into two types : natural and synthetic. Due to the depletion of natural zeolite, researchers resorted to preparing and developing it industrially. After analyzing the results of various studies, it was found that zeolite has unique characteristics such as its ability to exchange ions and its high speed in absorbing water and separating compounds, etc, and here lies its importance for its use in many fields such as industry, petrochemical industries, agriculture and water treatment.

Key words : Zeolite, Porous material, Ion exchange, Compound separation, Glass residue.

أ.....	شكر و محرفان
ب.....	الملفص
د.....	فهرس الأشكال
ه.....	قائمة الرموز والاختصارات
1.....	المقدمة العامة
3.....	الفصل الأول
3.....	I. 1. مقدمة
3.....	I. 2. لمحة تاريخية عن الزيوليت
6.....	I. 4. هيكل وبنية الزيوليت
6.....	I.4.1. وحدات البناء الأولية (PBU)
7.....	I.2.4. وحدة البناء الثانوية (SBU)
9.....	I. 5. أنواع الزيوليت
9.....	I.1.5. الزيوليت الطبيعي
9.....	• الأناالسيم
10.....	• الناتروليت
10.....	• الشابازيت
11.....	I.2.5. الزيوليت الصناعي
11.....	• الزيوليت X
12.....	• الزيوليت Y
12.....	• الزيوليت ZSM-5
13.....	I.6. طرق تحضير الزيوليت الصناعي
13.....	I.1.6. التحضير الحراري المائي (Hydrothermal)

15 2.6.I طريقة التكسير الحراري (Thermal cracking)
15 3.6.I طريقة الميكروويف (Microwave)
16 4.6.I طريقة التبلور الاصطناعي (Cristallisation)
17 5.6.I طريقة التبادل الأيون (Ion Exchange)
18 7.I تصنيفات الزيوليت
18 1.7.I تصنيف الزيوليت وفقا لتركيب الكيميائي
19 2.7.I تصنيف الزيوليت وفقا لأشكالها المورفولوجية
20 8.I خصائص الزيوليت
20 9.I استعمالات الزيوليت
20 1.9.I الصناعات البتروكيميائية
21 2.9.I الزراعة
21 3.9.I صحة الإنسان ومستحضرات التجميل
22 4.9.I معالجة مياه الصرف الصحي
22 5.9.I البناء
23 10. I نبذة عامة حول نفايات الزجاج
24 الخلاصة
25 الفصل الثاني
25 1.II تقنيات التوصيف
25 1.1.II التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)
25 2.1.II حيود الأشعة السينية (XRD)
26 3.1.II الأشعة السينية (XRF)
26 4.1.II المسح المجهر الإلكتروني (SEM)
27 5.1.II الرنين المغناطيسي النووي (NMR)

28 2.II الدراسات السابقة
28 1.2.II الدراسة الأولى
30 2.2.II الدراسة الثانية
32 3.2.II الدراسة الثالثة
33 4.2.II الدراسة الرابعة
36 5.2.II الدراسة الخامسة
37 6.2.II الدراسة السادسة
40 الاستنتاج
42 مراجع الفصل الأول
44 مراجع الفصل الثاني

قائمة الأشكال والجداول

فهرس الأشكال

- الشكل I . 1 اول زيوليت طبيعي تم اكتشافه..... 5
- الشكل I . 2 وحدة البناء الأولية [8]..... 7
- الشكل I . 3 وحدة البناء الثانوية [8]..... 7
- الشكل I . 4 الصيغة العامة لبنية الزيوليت [10]..... 8
- الشكل I . 5 بلورات معدن الأناالسيم..... 9
- الشكل I . 6 بلورات معدن الناتوروليت..... 10
- الشكل I . 7 بلورات معدن الشابازيت [10]..... 10
- الشكل I . 8 هيكل الزيوليت X..... 11
- الشكل I . 9 هيكل الزيوليت Y [14]..... 12
- الشكل I . 10 هيكل الزيوليت ZSM-5 [15, 16]..... 13
- الشكل I . 11 رسم تخطيطي لعملية تخليق الزيوليت بالطريقة المائية الحرارية [10]..... 14
- الشكل I . 12 استعمال الزيوليت في الصناعات البتروكيميائية..... 20
- الشكل I . 13 استعمال الزيوليت في الزراعة..... 21
- الشكل I . 14 استعمال الزيوليت في معالجة مياه الصرف الصحي..... 22
- الشكل I . 15 استعمال الزيوليت في البناء..... 22
- الشكل I . 16 نفايات الزجاج..... 23

فهرس الجداول

- الجدول I . 1 أصل بعض الأنواع الهيكلية للزيوليت [3]..... 4
- جدول I . 2 تصنيف الزيوليت وفقا لتركيبه الكيميائي [18, 19]..... 18
- جدول I . 3 تصنيف الزيوليت وفقا لأشكالها المورفولوجية [20]..... 19

قائمة الرموز والاختصارات

قائمة الرموز والاختصارات

الترجمة	الاصطلاحات	الرموز
Boiling	الغليان	Zéo
The stone	الحجر	Lithos
Primary Building Blocks	وحدة البناء الأولية	PBU
Secondary Building Blocks	وحدة البناء الثانوية	SBU
Aluminosilicate	ألومينوسيليكات	AlO ₄
Silicate	سيليكات	SiO ₄
Exchangeable Cations	الكاتيونات القابلة للاستبدال	M
Valency Number of The Cation	رقم التكافؤ للكاتيون	N
The Number of Water Molecules Per Base Unit	عدد جزيئات الماء لكل وحدة أساسية	Z
Bentonite-Exchanged Minerals	معادن مبادلة البنتونيت	BEM
Epsilon Minimum Topology	زيوليت صناعي	EMT
Erstes Universitäts-Opal	زيوليت صناعي	EUO
Faujasite	فوجازيت	FAU
Instrument Flight Rules	زيوليت صناعي	IFR
Linde Type A	زيوليت صناعي	LTA

قائمة الرموز والاختصارات

Zeolite Socony Mobil-5	زيوليت صناعي	ZSM-5
Mordenite-Encapsulated Linde	زيوليت صناعي	MEL
Mordénite Framework Inverted	إطار موردنيت معكوس	MFI
Mordénite	موردنيت	MOR
Siliceous Tonsil Framework	إطار اللوزتين السيليسي	STF
Sodium ions	شوارد الصوديوم	Na ⁺
Potassium ions	شوارد البوتاسيوم	K ⁺
Calcium ions	شوارد الكالسيوم	Ca ⁺
Silicon	السليسيوم	Si
Aluminium	الألمنيوم	Al
Silicon and aluminum atoms	ذرات السليسيوم والألمنيوم	T
Hydroxide ions	شوارد الهيدروكسيد	OH ⁻
Ferrierite		FER
Beta polymorph A	زيوليت صناعي	BEA
SODUIM hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
Water	الماء	H ₂ O
Silica	سيلكا	SiO ₂
Aluminate	ألومينات	AlO ₂

قائمة الرموز والاختصارات

Fourier Transform Infrared Spectroscopy	تحليل فورييه لتحول الطيفي بالأشعة تحت الحمراء	FTIR
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية	XRD
X-ray fluorescence	مضان الأشعة السينية	XRF
Scanning electron microscopy	المسح المجهر الإلكتروني	SEM
Nuclear Magnetic Resonance	الرنين المغناطيسي النووي	NMR
Thermogravimetric Analysis	التحليل الوزني الحراري	TGA
Transmission electron microscope	انتقال المجهر الإلكتروني	TEM
Tetra-n-propylammonium bromide	بروميد تتران-بروبيل الأمونيوم	TPABr
Micrometer	ميكرومتر	μm
Square meters per gram	متر ² /غرام	m^2/g
Gram	غرام	G
Liter	لتر	L
Milligrams per liter	مليغرام/لتر	mg/L
Potential d'hydrogène	الأس الهيدروجيني	pH
Degrees Celsius	درجة مئوية	°C
Sodium zeolite	زيوليت الصوديوم	Zéo-Na
Potassium zeolite	زيوليت البوتاسيوم	Zéo-K

قائمة الرموز والاختصارات

Palygorskite	باليجورسكايت	PAL
Sodium Aluminate	ألومينات الصوديوم	NaAlO ₂
Hydroxide de Potassium	هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
zinc ions	شوارد الزنك	Zn ²⁺
Zinc modified zeolite	زيوليت الزنك المعدل	LTA-Zn
Aluminum scrap	بقايا الألمنيوم	AS
Powder Glass	مسحوق الزجاج	GP
Waste Glass	نفايات الزجاج	WG
Sodium Form of Faujasite	زيوليت صناعي	FAU-Na
Sodium Phosphide	فوسفيد الصوديوم	P1-Na
Liquid / Solid	سائل / صلب	L/S

المقدمة العامة

تتوعدت المشاكل البيئية وأصبح هذا التنوع يشكل تهديدات حقيقية على حياة الإنسان والبيئة، ذلك لأن الأنشطة البشرية بكافة أنواعها لا تأخذ بعين الاعتبار العوامل البيئية، بل تركز على قلة التنمية وعدم التوافق مع البيئة والموارد البيئية، لذلك أصبحت هذه المشكلة من أهم المشكلات العالمية التي يهتم بها العالم، ومن بين النفايات الشائعة التي تطرحها العديد من الصناعات هي نفايات الزجاج.

يلعب الزجاج دورًا هامًا في حياتنا اليومية ويستخدم في العديد من التطبيقات المختلفة. ومع ذلك، يمكن أن تسبب صناعة الزجاج واستخداماته تأثيرات سلبية وتلوثًا بيئيًا بسبب رمي بقايا الزجاج في الطبيعة، لكي نقلل من هذا التلوث يجب إعادة تدوير الزجاج والاستفادة منه في صناعة منتجات مفيدة وقيمة مثل الزيوليت.

يعد توليف الزيوليت من بقايا الزجاج موضوعًا مهمًا للبحث في مجال علوم وهندسة المواد، وهي مادة قيمة ومتعددة الاستخدامات في التقليل من التلوث البيئي وتوفير مصدر بديل للمواد الخام للتطبيقات الصناعية. يتضمن تصنيع الزيوليت من بقايا الزجاج تحويل نفايات الزجاج إلى مسحوق، ثم يتم خلطه مع مواد أخرى لتشكيل خليط نهائي يتم تسخينه إلى درجات حرارة محددة. المادة الناتجة عبارة عن هيكل زيوليت بلوري له مجموعة واسعة من التطبيقات، منها مجالات التحفيز، الامتصاص، التبادل الأيوني وفي الصناعات البتروكيميائية كامتصاص ثاني أكسيد الكربون وقطرات الماء من الغاز.

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة العوامل التي تؤثر على توليف الزيوليت من بقايا الزجاج، مع نوع وكمية المواد الأخرى المضافة إلى الخليط وظروف عملية التسخين.

المقدمة العامة

تم تقسيم هذا العمل الى فصلين :

الفصل الأول بعنوان عموميات على الزيوليت

في هذا الفصل تم إعطاء لمحة تاريخية عن الزيوليت ، هيكله ، انواعه وخصائصه مع بعض

استخداماته

في اخر هذا الفصل قدمنا نبذة خاصة بالزجاج.

الفصل الثاني بعنوان دراسات سابقة

في هذا الفصل قمنا بدراسة بعض المقالات التي تطرقت الى توليف الزيوليت وتحليل نتائجها

الفصل الأول

I. 1. مقدمة

الزيوليت معدن معقد يتشكل عند تلامس الحمم البركانية والمياه، وقد تستغرق هذه العملية مدة طويلة تصل الى ملايين السنين. ويقدر العلماء ان معادن الزيوليت الأولى تكونت منذ أكثر من 300 مليون سنة وفي السنوات الأخيرة بدأ استخدامها على نطاق واسع كعناصر فصل، وتبادل أيوني، نظرًا لخصائصها المحددة والاستقرار العالي للحرارة.

وجد الزيوليت تطبيقات في عدة مجالات كالزراعة، تربية الحيوانات، التكنولوجيا الحيوية، الطب، الصناعات الكيميائية، صناعة البترول والغاز الطبيعي ومعالجة المياه وما إلى ذلك فضلاً عن التقنيات الجديدة التي تساهم في التنمية المستدامة والقبول البيئي ويعتبر الزيوليت بديلاً اقتصادياً وبيئياً للمواد المماثلة. في هذا الفصل سنغطي بعض المفاهيم الأساسية عن الزيوليت وتاريخه وأنواعه وخصائصه وطرق تحضيره واستخداماته.

I. 2. لمحة تاريخية عن الزيوليت

بدأ تاريخ الزيوليت لأول مرة في عام 1756، عندما وصف عالم المعادن الجيولوجي السويدي اكسل فريدريك كرونستيد الخصائص المحددة للمعادن الموجودة في منجم النحاس في svappavari (السويد) وفي منطقة غير محددة من ايسلندا عند تسخين المعادن في لهب أنبوب النفخ، حيث ظهر وكأنه يغلي [1].

لهذه الخاصية المعينة، غير الموجودة في المعادن الأخرى في ذلك الوقت. صاغ كرونستيد مصطلح زيوليت من الكلمتين اليونانيتين "zéo" و "lithos" والتي تعني "الغليان" و "الحجر" [2]. وأول نوع تم اكتشافه هو stiblite. خلال القرن التاسع عشر، أبلغ العديد من الباحثين عن اكتشاف معادن جديدة مصنفة على انها زيوليت بالإضافة الى وصف بعض خصائصها الأساسية على سبيل المثال : في عام 1857 لاحظ A. Damour ان بلورات الزيوليت الطبيعي المختلفة (الفوجاسيت، الشابازيت، الأناسيم) تمتص الماء

دون أي تغيير واضح في الشفافية والتشكل. في عام 1896 فحص G.Friedel بالتفصيل التجفيف القابل للانعكاس للأنالسيم وقد استنتج ان جزيئات الماء يتم تضمينها ببساطة وليست مرتبطة كيميائيا ببلورة سيليكات الالمنيوم، كما أفاد أيضا أن الزيوليت (الشابازيت، الهولانديت، الانالسيم) بمجرد جفافها تمتص بكثرة الامونيا الغازية وثاني أكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين وكذلك الكحول والبنزين والكلوروفورم. في وقت لاحق أظهر F.Grandjean أن الشابازيت المجفف يمتص الأمونيا والهواء والزئبق والكبريت وأنواع أخرى. في عام 1925، O.Weigel و E.Steinhof ذكرو سلوك الامتزاز من الشابازيت المجفف والتي بسهولة يمتص الماء والميثانول والإيثانول وحمض الفورميك.

تمت دراسة هذه الخاصية الأساسية للزيوليت بالتفصيل بواسطة J.W McBain الذي صاغ مصطلح "المنخل الجزيئي". وبناء على هذه الملاحظات وغيرها على سلوك الامتزاز صنف R.M.Barrer الزيوليت الى ثلاثة مجموعات (Analcime-Faujasite-Linde Type) ، بعد الاكتشاف ان التربة تخضع الى التبادل الايوني عند الاتصال مع محاليل الامونيوم[1].

الجدول I. 1. أصل بعض الأنواع الهيكلية للزيوليت [3]

النوع	الاسم الكامل	الاختصار	الرمز الهيكلية
اصطناعي	Béta	BEM	BEM
اصطناعي	Elf Mulhouse chimie-Two	EMC-2	EMT
اصطناعي	Edinburgh université-One	EU-(One)	EUO
طبيعي	Faujasite	FAU	FAU

اصطناعي	Instituto of Technologia Quimica	ITQ-4	IFR
اصطناعي	Zéolite A (Linde Division, union carbide).	Linde Type A	LTA
اصطناعي	Zéolite Socony Mobile-Eleven	ZSM-11	MEL
اصطناعي	Zéolite socony Mobile-five	ZSM-5	MFI
طبيعي	Mordenite	MOR	MOR
اصطناعي	Standard oil synthetic Zéolite- thirty-five	SSZ-35	STF



الشكل 1 . 1 اول زيوليت طبيعي تم اكتشافه

I. 3. تعريف الزيوليت

الزيوليت هو نوع من المركبات الطبيعية أو الصناعية التي تنتمي إلى مجموعة السيليكات. وهي مواد بلورية متعددة الأوجه تمتاز بتركيبها الشبكي الفريد الذي يتكون من تكرار وحدات بنائية صغيرة مشكلة اساسا من الأكسجين وسيليكا وألومينا وعناصر قلوية وقلوية ترابية [4].

كما يتميز الزيوليت بخفة وزنه الجزيئي وتعدد الوانه (البرتقالي، الأبيض او الأخضر المصفر) التي يمكن ان تتغير اذ تم استبدال الايون الموجب بأحد العناصر الانتقالية [5].

I. 4. هيكل وبنية الزيوليت

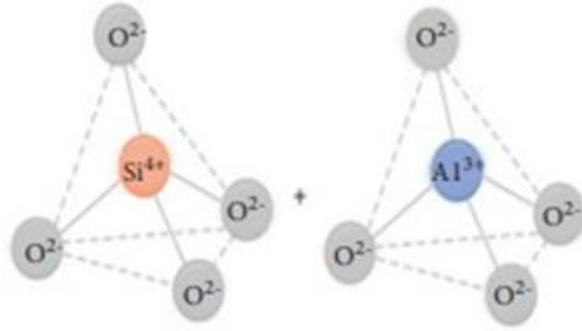
الزيوليت عبارة عن سيليكات الالمنيوم المميهة ذات شكل بلوري. ان وجود الايونات الموجبة مثل (Ca^{2+} , K^+ , Na^+) في البنية البلورية هو موازنة الشحنة السالبة الناتجة عن استبدال ذرات السليسيوم بذرات الالمنيوم في رباعي الوجوه [6].

يتكون هيكل بلورات الزيوليت من مجموعة من رباعي الوجوه على شكل (AlO_4 , SiO_4)، مترابطة فيما بينها عن طريق مشاركة ذرات الاكسجين. من الناحية البنوية الزيوليتات تتكون من وحدات البناء الأولية PBU ووحدات البناء الثانوية SBU

I.1.4. وحدات البناء الأولية (PBU)

وحدة البناء الأساسية هي ببساطة تتشكل أساسا من رباعي الوجوه AlO_4 و SiO_4 (الشكل I.2)، حيث تتواجد ذرات Si و Al في مركزه مرتبطة مع أربع ذرات اكسجين برابطة تساهمية. ينتج عن ترابط الاشكال الرباعية الوجوه فراغات متصلة مع بعضها البعض بواسطة قنوات ضيقة تسمى بالمسامات [5]. تنقسم الزيوليتات بشكل عام الى ثلاث فئات حسب عدد الذرات في فتحات المسام (8 أو 10 أو 12 ذرة).

- زيوليت ذو مسام صغير يحتوي على 8 ذرات T (Al,Si) وقطرها من $3 - 4.5$ Å
- زيوليت ذو مسام متوسط يحتوي على 10 ذرات T (Al,Si) وقطرها من $4.5 - 6$ Å
- زيوليت ذو مسام كبير يحتوي على 12 ذرة T (Al,Si) وقطرها من $6 - 8$ Å [7]

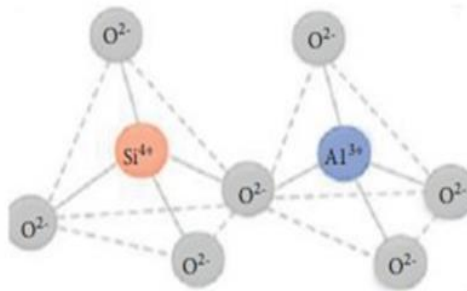


الشكل 2. I وحدة البناء الأولية [8]

2.4.I. وحدة البناء الثانوية (SBU)

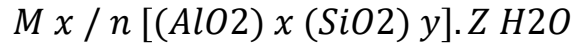
انطلاقاً من ترابط الوحدات الأولية يمكن ان تشكل عدة وحدات بناء ثانوية من خلال الروابط التساهمية لذرات الاكسجين (جسر الاكسجين).

يمثل الشكل (3.I) وحدات البناء الثانوية التي تتميز بشكل هندسي بسيط، والتي تشكل الهيكل الأساسي للزيوليت من خلال تجميع هذه الوحدات الثانوية [5].



الشكل 3. I وحدة البناء الثانوية [8]

بشكل عام يمكن كتابة الصيغة الكيميائية للزيوليت:



M : تمثل كاتيونا قابلا للاستبدال.

n : تمثل تكافؤ الكاتيون M.

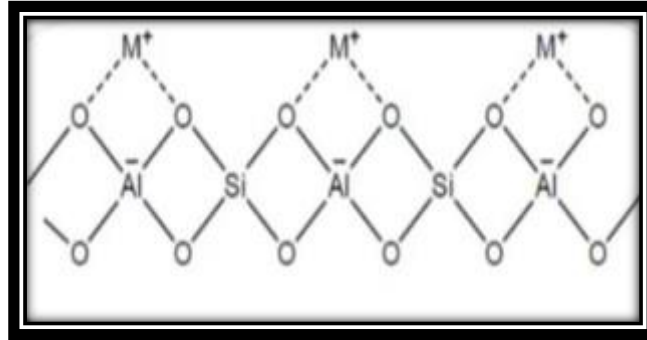
X + Y : تمثل العدد الإجمالي لرباعيات السطوح لكل وحدة أساسية.

X / Y : تمثل نسبة Si/Al, والتي تكون في جميع الحالات أكبر من 1 نظرا لان ذرتي الالمنيوم لا يمكن

أن تكونا متجاورتين مباشرة (قاعدة Loewenstein) ان عدم التحكم في النسبة بين ذرات السليسيوم و ذرات

الالمنيوم قد تؤدي الى تكون بنيات ثانوية.

Z : عدد جزيئات الماء لكل وحدة أساسية [9].



الشكل I. 4. الصيغة العامة لبنية الزيوليت [10].

I. 5. أنواع الزيوليت

I.5.1. الزيوليت الطبيعي

تم تحديد أكثر من 40 نوع زيوليت طبيعي في العالم، ومن بين الزيوليتات الطبيعية المكتشفة:

la mordénite, la clinoptilolite, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, lanalcime, la stilbite et la laumontite.

يتم استخدامها على نطاق واسع في العديد من مجالات انشاء الأحجار والاسمنت وحشو الورق وما الى ذلك. يتم دراستها في الوقت الحالي بشكل مكثف لإمكانية تطبيقها في إزالة الملوثات مثل المعادن الثقيلة والايونات الغير عضوية والفينولات ومبيدات الاعشاب والاصباغ في الوسط المائي. تمتاز هذه المواد بقدره تبادل ايوني عالية نسبيا وبتكلفة منخفضة [11]. ويكون الزيوليت الطبيعي أكثر قابلية للتطبيق عندما لا تكون هناك تلبية احتياجات ضخمة ومتطلبات جودة اقل ولكنها لا تستطيع تلبية الاحتياجات الضخمة للصناعة ومن ثم يصبح من الضروري استخدام الزيوليت المركب (الصناعي) [12].

من بعض أنواع الزيوليت الطبيعي:

● **الأنالسيم:** يتواجد معدن الأنالسيم في فراغات الصخور البركانية ويصاحب معادن الكلسيت، حيث يكون عادة في هيئة بلورات او كتل حبيبية (الشكل 5.I).

التركيبه الكيميائية للمعدن: $\text{Na (Al Si}_2\text{O}_6\text{) H}_2\text{O}$



الشكل 5. I بلورات معدن الأنالسيم

• الناتروليت: ينشأ معدن الناتروليت مصاحبا لمعادن الزيوليت كالأنالسيم والهيولانديت، وقد يأخذ شكل

مجموعات ليفية أو إبرية أو شعاعية أو حبيبية الشكل (6.I)

التركيبية الكيميائية للمعدن: $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10})2\text{H}_2\text{O}$



الشكل 6. I بلورات معدن الناتروليت

• الشابازيت:

هو معدن ثانوي النشأة، يتواجد مع مجموعة من معادن الزيوليت داخل الفجوات في الصخور البازلتية

شكل (7.I)

التركيبية الكيميائية للمعدن: $(\text{CaWa})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})6\text{H}_2\text{O}$



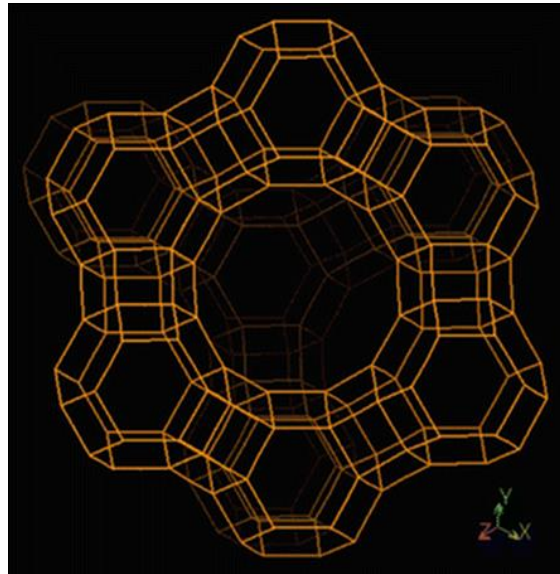
الشكل 7. I بلورات معدن الشابازيت [10]

2.5.I. الزيوليت الصناعي

يتم تصنيع هذا النوع من الزيوليت عن طريق العمليات الكيميائية، مما ينتج عنه حالة أكثر تجانسا ونقاء مقارنة بالأنواع الطبيعية من حيث الهياكل واحجام المسام والاقفاص الموجودة في اطارها [13]. وتشمل العمليات التالية:

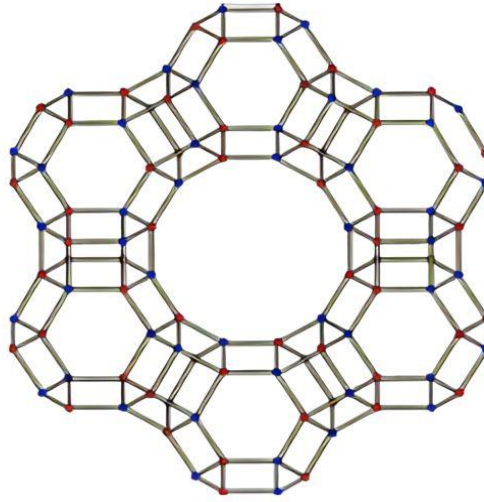
التحضير الحراري المائي (Hydrothermal)، التكسير الحراري (Thermal cracking)، الميكروويف (Microwave)، التبلور الحراري (Thermal Crystallisation) والتبادل الايوني (Ion exchange) والعديد من الطرق الأخرى. يتميز الزيوليت الصناعي بأنه يمكن تصميمه ليكون ذو خواص وأداء محدد يتناسب مع التطبيق المرغوب. وهناك عدة أنواع نذكر منها ما يلي:

● الزيوليت X: يتكون أساسا من الالومينا وسيليكات والصوديوم وجزيئات الماء. يتميز بهيكل بلوري مكعبي الشكل وبمسامية صغيرة وبقدرته على امتصاص الجزيئات الدقيقة.



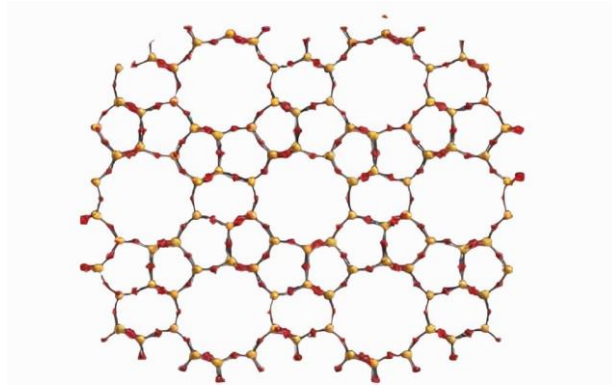
الشكل I. 8 هيكل الزيوليت X

- الزيوليت Y: له هيكل معقد ثلاثي الأبعاد يتكون من قنوات ومسام مترابطة بأحجام مختلفة. تسمح هذه القنوات والمسام بالامتزاز الانتقائي وتبادل الجزيئات بناءً على حجمها وشكلها. يستخدم زيوليت Y بشكل شائع في تكرير البترول والإنتاج الكيميائي والتطبيقات البيئية نظرًا لمساحة سطحه العالية واستقراره ونشاطه التحفيزي.



الشكل 9.1 هيكل الزيوليت Y [14]

- الزيوليت ZSM-5: يحتوي على الومينا وسليكا والاكسجين وعادة ما يحتوي على عناصر أخرى من الالكالين ومعادن قلوية. يستخدم في عمليات التكرير لتحسين الكفاءة والانتقائية في تحويل الهيدروكربونات كما يستخدم في إنتاج المركبات العضوية كالأيثيلين والبوليثيلين، وبفضل هيكله وخصائصه المحفزة يستخدم في تحويل الكتلة الحيوية (Biomasse) وتحويل الكحول إلى وقود وفي إزالة الملوثات من الغازات.



الشكل 10. I هيكل الزيوليت ZSM-5 [16, 15]

6.I طرق تحضير الزيوليت الصناعي

يتضمن توليف الزيوليت الصناعي تحضير مواد زيوليت بتركيبات وهياكل وخصائص محددة من خلال تفاعلات كيميائية خاضعة للرقابة. هناك عدة طرق شائعة الاستخدام لتخليق الزيوليت الصناعي، بما في ذلك:

1.6.I التحضير الحراري المائي (Hydrothermal)

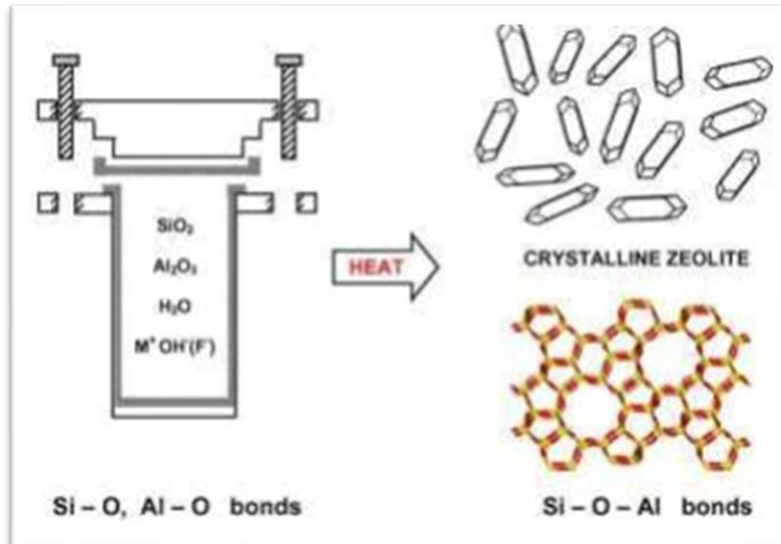
يتضمن التحضير الحراري المائي للزيوليت استخدام الماء كمذيب ومصدر لأيونات الهيدروكسيد (OH^-) لتسهيل عملية التبلور. يبدأ التركيب عادةً بمزيج من مصدر للسيليكا (مثل السيليكا الرغوية أو سيليكات الصوديوم) ومصدر للألومينا (مثل كبريتات الألومنيوم أو نترات الألومنيوم) في محلول مائي. يمكن أيضًا إضافة مواد كيميائية أخرى للتحكم في حجم الكريستال وشكل وبنية الزيوليت.

يتم بعد ذلك تسخين خليط التخليق في حاوية محكمة الغلق أو الأوتوكلاف عند درجات حرارة مرتفعة (تتراوح عادةً من 60°C إلى 250°C) لفترة زمنية من (ساعات إلى أيام) لتعزيز تبلور الزيوليت. تخلق ظروف درجة الحرارة والضغط المرتفعة في الأوتوكلاف بيئة حرارية مائية تعزز تكوين بلورات الزيوليت بالخصائص المرغوبة.

أثناء عملية التوليف الحراري المائي، تتفاعل أنواع السيليكا والألومينا في المحلول لتشكيل إطار الزيوليت من خلال عملية تسمى التتوي nucleation ونمو البلورات. يتم دمج القوالب العضوية، إذا تم استخدامها في إطار الزيوليت أثناء عملية التبلور ويمكن إزالتها لاحقًا عن طريق التكليس أو طرق أخرى، تاركًا وراءها منتج الزيوليت النهائي.

بعد اكتمال التوليف الحراري المائي، يتم فصل بلورات الزيوليت عادةً عن المحلول عن طريق الترشيح أو الطرد المركزي وغسلها بالماء لإزالة الشوائب، ثم تجفيفها وتكليسها لإزالة أي قوالب عضوية متبقية ولتفعيل الزيوليت للتطبيق المقصود.

يمكن تعديل الشروط المحددة للتوليف الحراري المائي مثل درجة الحرارة والضغط وتكوين خليط التوليف ومدته للتحكم في خصائص الزيوليت بما في ذلك حجمه البلوري والتشكل والتركيب الكيميائي ليناسب مختلف التطبيقات.



الشكل 11.1 رسم تخطيطي لعملية تخليق الزيوليت بالطريقة المائية الحرارية [10]

2.6.I. طريقة التكسير الحراري (Thermal cracking)

هي طريقة تحضير زيوليت عن طريق تعريض مواد السيليكات والألومينا لدرجات حرارة مرتفعة جداً، مما يؤدي إلى تفكك الروابط الكيميائية للمواد الأولية وتكوين بلورات الزيوليت.

تبدأ العملية بتحضير مواد السيليكات والألومينا ومزجها بنسب محددة، ثم يتم تسخين المزيج تحت درجة حرارة تتراوح بين 700-1000 درجة مئوية لفترة زمنية محددة، ويتم تكسير المواد الأولية الكيميائية في هذه الظروف مما يؤدي إلى تشكيل بلورات الزيوليت.

تختلف ظروف التفاعل في طريقة التكسير الحراري من حيث درجة الحرارة والزمن ونوع المواد الأولية المستخدمة، ويمكن أن تؤثر هذه الظروف على حجم وشكل بلورات الزيوليت وخصائص المادة.

يعد تحضير الزيوليت بطريقة التكسير الحراري من الطرق النادرة والأقل استخداماً مقارنة بطرق التحضير الأخرى، وذلك بسبب تكلفتها العالية وصعوبة التحكم في الظروف الحرارية والكيميائية اللازمة للعملية، ولكنها قد تستخدم في بعض التطبيقات الخاصة المتطلبة للحصول على بلورات زيوليت عالية النقاء وخصائص محددة.

3.6.I. طريقة الميكروويف (Microwave)

هي طريقة سريعة وفعالة لتحضير الزيوليت خطواتها كالتالي :

- قياس المكونات: يتم قياس الكميات المناسبة من مكونات التحضير بما في ذلك السيليكا والألومينا.
- مزج المكونات: يتم خلط المكونات جيداً في وعاء كبير.
- إضافة الماء: يتم إضافة الماء تدريجياً إلى الخليط لتكوين معجون.
- التحضير للميكروويف: يتم وضع الخليط في قالب زجاجي مناسب ووضعه داخل الميكروويف.

- التسخين: يجب تسخين الخليط في الميكروويف بالقدر الكافي لتكوين الزيوليت. يمكن تعديل القدرة والوقت المطلوب حسب نوع الميكروويف المستخدم.
 - التبريد: يتم تبريد الخليط بعد الانتهاء من التسخين. يجب تحريك القالب بلطف أثناء التبريد لمنع تشكل التكتلات.
 - التصفية: يتم تصفية الخليط وغسله بالماء النقي لإزالة أي بقايا غير مرغوب فيها.
 - التجفيف: يتم تجفيف الزيوليت في فرن عند درجة حرارة مناسبة لإزالة الرطوبة.
- تحضير الزيوليت بطريقة الميكروويف يمكن أن يساعد على توفير الوقت والطاقة، كما يمكن أن يحسن من جودة المنتج النهائي. ومع ذلك يجب اتباع التعليمات بعناية واتخاذ الاحتياطات اللازمة لتجنب أي حوادث أثناء التحضير.

4.6.I. طريقة التبلور الاصطناعي (Cristallisation)

- تتضمن عملية تحضير الزيوليت عن طريق التبلور الاصطناعي بشكل عام الخطوات التالية :
- تحضير محلول التفاعل: يتم تحضير محلول مائي بإذابة أملاح الألومنيوم والسليسيوم في الماء، يتم ضبط تركيزات كل مكون وفقاً للتركيب المطلوب للزيوليت.
 - خط محلول التفاعل: يتم خلط محلول التفاعل جيداً لضمان التوزيع المتساوي لأيونات الألومنيوم والسيليكات
 - تفاعل التبلور: يتم تسخين محلول التفاعل إلى درجة حرارة وضغط محددين لبداية عملية تبلور أيونات الألومينوسيليكات إلى زيوليت. قد يختلف وقت التفاعل اعتماداً على تركيبة المحلول وظروف التفاعل.

- الترشيح والغسيل: بمجرد اكتمال تفاعل التبلور، يتم فصل الزيوليت عن المحلول بالترشيح، ثم يتم غسل الزيوليت عدة مرات بالماء لإزالة الأيونات والشوائب غير المرغوب فيها.
- التجفيف والتكليس: يجفف الزيوليت المغسول عند درجة حرارة منخفضة، ثم يتم تجميده عند درجة حرارة عالية لتثبيت الهيكل البلوري وتحسين خصائصه التحفيزية.

هذه مجرد نظرة عامة على طريقة التبلور التركيبية لتحضير الزيوليت. يمكن أن تختلف التفاصيل المحددة للعملية اعتمادًا على نوع الزيوليت الذي يتم تحضيره والمواد الأولية المستخدمة والخصائص المرغوبة للمنتج النهائي.

5.6.1. طريقة التبادل الأيوني (Ion Exchange)

تتضمن استخدام مواد خام سيليكاتية وألومينا تحتوي على هياكل شبكية محتوية على أيونات قابلة للتبادل. يمكن أن تكون المواد الخام المستخدمة في هذه العملية هي الزيوليت الطبيعي أو الزيوليت الاصطناعي، والذي يمكن أن يكون بصورة مسحوق أو حبيبات. يتم البدء بالعملية عن طريق تعريض المواد الخام لمحلول يحتوي على أيونات ترغب في تبادلها مع الأيونات الموجودة في هياكل الزيوليت. على سبيل المثال، يمكن استخدام محلول يحتوي على أملاح، هذه الأملاح تحتوي على الأيونات المرغوبة مثل الصوديوم (Na^+) أو البوتاسيوم (K^+) أو الكالسيوم (Ca^{2+})، حسب الخواص المرغوبة للزيوليت النهائي. يتم تبديل الأيونات الأصلية في هياكل الزيوليت بأيونات المحلول عند ملامستها مع بعضهما البعض. يتم التحكم في درجة التبادل الأيوني عن طريق التحكم في تركيز المحلول وزمن التماس، حيث يمكن أن يؤدي

تغير هذه العوامل إلى تحقيق تبادل أيونات أكثر فعالية. [17]

7.I. تصنيفات الزيوليت

1.7.I. تصنيف الزيوليت وفقا لتركيبه الكيميائي








قام سميث بتصنيف الزيوليت وفقا لوحدة SBU المختلفة الخاصة بهم. وفقا للجدول التالي [18, 19]

جدول 2. I تصنيف الزيوليت وفقا لتركيبه الكيميائي [18, 19]

نوع الزيوليت	النسبة Si/Al	المثال
زيوليت منخفض السليكا	Si /Al=1-1,5	A, X
زيوليت متوسط السليكا	Si/ Al=2,0-5,0	,Erionte, chabazite mordenite, X, Y, L
زيوليت مرتفع السليكا	Si/ Al=5-500	MFI, FER, BEA
زيوليت بحت السليكا	Si/ Al= ∞	Si-MFI (Silicalite-1) Si-MEL (silicalite-2, Si-ZSM-48, Si-UTD

2.7.I. تصنيف الزيوليت وفقا لأشكالها المورفولوجية

جدول I 3. تصنيف الزيوليت وفقا لأشكالها المورفولوجية [20]

مثال	رقم المجموعة	عدد من رباعي السطوح	الرمز	وحدات البناء الثانوية
Phillipsite	1	4	S4R	
Erionite	2	6	S6R	
NaA	3	8	D4R	
Faujasite	4	12	D6R	
Natrolite	5	5	T5O10 4 - 1	
Mordénite	6	6	T8O16 5 - 1	
Clinoptilolite	7	9	T10O20 4 - 4 - 1	

8.I. خصائص الزيوليت

يمتاز الزيوليت بعدة خصائص نذكر منها:

- يمتص الماء والغاز والبخار بمعدل مرتفع (معالجة عالية للإمهاء).
- قابلية الترشيح بسبب الفراغات المتكونة من المسامية العالية والكثافة المنخفضة.
- قوة التبادل لأيونات الموجبة عالية الشحنة.
- التحكم في كمية الأكسجين المذاب في العمليات الكيميائية والبيولوجية.
- قوى الاختلاط بين عمليتي الامتصاص والامتزاز.
- التحكم في درجة حموضة الماء في التربة.
- تمتص المعادن الثقيلة مثل الرصاص والحديد والزنك والقصدير والمنغنيز من الماء والتربة [21].

9.I. استعمالات الزيوليت

نظرا للخصائص المتنوعة للزيوليتات جعلتها تملك أهمية كبيرة في عدة مجالات كالزراعة والصناعة ومن بين

استعمالاتها:

1.9.I. الصناعات البتروكيميائية

تعتبر الزيوليت من المواد الحفزية الأكثر فعالية واستخدامًا في الصناعات البتروكيميائية، حيث تعمل على زيادة الإنتاجية وتحسين جودة المنتجات المستخرجة. كما أنها تساعد على تقليل التلوث الناتج عن هذه العمليات الصناعية [22].



الشكل 12. I استعمال الزيوليت في الصناعات البتروكيميائية

يستخدم الزيوليت على نطاق واسع في عمليات التكسير الحفزي في صناعة البتروكيميائية وتستخدم كعامل حفز في عمليات تحويل البارافينات إلى ألكانات، كما تستخدم في عمليات إزالة الكبريت من النفط والغاز الطبيعي [22].

2.9.I. الزراعة

الزيوليت الطبيعي هو معدن يستخدم لتحسين الأراضي الزراعية مع القدرة على تخزين المياه والمغذيات عند هطول الأمطار أو عند الري، مما يسمح لها بإخراج الماء عند الحاجة خلال فترات الجفاف وفترات الجفاف. إنه منظم مياه ممتاز تحتاجه النباتات. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يحتفظ بالمعادن مثل البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم والنيتروجين والتي يتم إطلاقها لاحقاً من خلال التبادل الأيوني. لذلك يتم استخدام الزيوليت الطبيعي لتحسين التربة القابلة للزراعة أو ببساطة لتحسينها بطريقة بيئية، مما يسمح للزيوليت الطبيعي بأداء وظيفته [22].



الشكل I. 13 استعمال الزيوليت في الزراعة

3.9.I. صحة الإنسان ومستحضرات التجميل

يستخدم الزيوليت الطبيعي في العديد من البلدان في غذاء الإنسان لأنه يساعد في محاربة الإسهال وامتصاص السموم والوقاية من السرطان. يسمح التبادل الأيوني بامتصاص السموم وإطلاق المعادن في الجسم. يمكن استخدامه مباشرة على القدمين للتخلص من العرق والروائح الكريهة. فضلاً عن ترطيب مستحضرات التجميل وتحسين لون البشرة والقضاء على جميع السموم [22].

4.9.I معالجة مياه الصرف الصحي

يفضل خصائصه الطبيعية في تبادل الأيونات، يعتبر الزيوليت الطبيعي منتجًا مثاليًا لمعالجة مياه الصرف بطريقة بيئية طبيعية، ويمكن للزيوليت الطبيعي الاحتفاظ بجزيئات يصل حجمها إلى 5 ميكرون. تمتص المعادن الثقيلة، مثل الرصاص P أو الزرنيخ AS؛ الكاتيونات، مثل مركبات الحديد والزنك والأمونيوم؛ وكذلك الروائح. هذه الخصائص تجعله منتجًا مناسبًا تمامًا لمعالجة مياه الصرف الصحي [22].



الشكل 14. I استعمال الزيوليت في معالجة مياه الصرف الصحي

5.9.I البناء

يمكن استخدام الزيوليت الطبيعي مثل البوزولان الطبيعي (الطين المكلس) في تحضير الأسمنت/الخرسانة. يستخدم على نطاق واسع في دول مثل الصين، حيث يستبدل جزئيًا الأسمنت البورتلاندي بالزيوليت الطبيعي للأسمنت بقوة 30 ميجا باسكال. يقوم الزيوليت بتجميع الماء في داخله، ويطلقه ببطء وبطريقة متجانسة أثناء تحضير الخرسانة. [22].



الشكل 15. I استعمال الزيوليت في البناء

يمكن أيضاً استخدام الزيوليت الطبيعي كعامل استقرار أو لتحسين التربة بفضل خصائصه الرطبة واستقرار درجة الحموضة فيه. يختلط الزيوليت مع الأسمت ويخلق بنية مسامية ومتجانسة ذات مقاومة كبيرة وأخف وزناً من الخرسانة التقليدية. التطبيقات الجديدة قيد التطوير الكامل في قطاع البناء باستخدام الزيوليت الطبيعي [22].

I. 10. نبذة عامة حول نفايات الزجاج

ان التطور الاقتصادي والصناعي في العالم الذي صاحبه ارتفاع وتيرة الإنتاج والاستهلاك ساهم بشكل كبير في زيادة كميات النفايات باختلاف أنواعها. وهذا نحدد انها مشكلة حقيقية وجب بذلك البحث عن الطرق الناجعة والفعالة للاستفادة منها، ومن هنا ظهرت إعادة التدوير العملية الناجعة لذلك، والتي تعد الحل الوقائي للحد من هذه الموارد وتزويد السوق المحلية دون الحاجة لاستيراد مواد من السوق الخارجية. والجزائر كغيرها من الدول تعاني من النفايات، الامر الذي اوجب تسليط الضوء على واقع عملية إعادة تدوير النفايات ومن بين هذه النفايات الزجاج الذي يعد من المواد القابلة لإعادة التدوير بنسبة 100% أي دون حدوث أي نقصان في جودته او نقاءه. مما ينتج فرصة إعادة تدويره او استخدامه بعدة مجالات.

كشف باحثون مختصون في البيئة ان تأثير مخلفات الزجاج أسوأ بكثير من باقي المخلفات بسبب البصمة الكربونية وكم الاضرار الهائلة الموافقة لتصنيعه كتغير المناخ وزيادة الحموضة في المحيطات وتكوين ما يسمى بالمغذيات في المياه العذبة التي تؤدي الى بلوغ مستويات خطيرة من نمو الطحالب كما تطلق المواد الخام للزجاج ملوثات غازية مثل ثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون الذي يؤدي الى تسريع وتيرة التغير المناخي [23]



الشكل I. 16. نفايات الزجاج

الخلاصة

مما سبق نستنتج ان الزيوليت هو نوع من المعادن المسامية يتمتع بخصائص فريدة بفضل تركيبته. يتم تصنيف الزيوليت بناء على احجام المسامات في هيكله او على طبيعة تركيبه الكيميائي، كما يستخدم الزيوليت في العديد من التطبيقات كتحسين جودة المياه، فصل المركبات الكيميائية، تنقية الغاز من الشوائب والماء وغيرها، لهذا تعتبر واحدة من المواد المهمة في الصناعة.

الفصل الثاني

1.II تقنيات التوصيف

1.1.II التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

هو تقنية تستخدم لتحليل الأنماط الاهتزازية للجزيئات عن طريق قياس امتصاص أو انتقال الأشعة تحت الحمراء. تهتز الجزيئات بطرق محددة مرتبطة بالروابط بين ذراتها، ولكل نوع من الروابط تردد اهتزازي مميز في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي.

يعمل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء عن طريق تمرير هذه الأخيرة عبر عينة وقياس كمية الإشعاع التي تمتصها العينة أو تنقلها، ثم يتم استخدام هذه المعلومات لبناء طيف يمكن تحليله لتحديد المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية الموجودة في العينة.

يحتوي التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء على مجموعة واسعة من التطبيقات في عدة مجالات مثل الكيمياء والبيولوجيا وعلوم المواد. يستخدم بشكل شائع لتحديد المركبات غير المعروفة وتحديد نقاوة المادة ومراقبة التفاعلات الكيميائية في الوقت الفعلي [1]

2.1.II حيود الأشعة السينية (XRD)

هو تقنية تحليلية قوية تستخدم لتحديد التركيب الذري والجزيئي للمواد. يتضمن تسليط شعاع من الأشعة السينية على عينة، وقياس كيفية تشتت الأشعة السينية أثناء تفاعلها مع الذرات في العينة. من خلال تحليل الأنماط التي تنحرف فيها الأشعة السينية المتناثرة، يمكن استنتاج ترتيب الذرات في المادة. يستخدم حيود الأشعة السينية على نطاق واسع في مجالات شتى مثل الكيمياء وعلوم المواد والفيزياء لتحديد الهياكل البلورية للمواد الصلبة ولتحليل تركيب ونقاء المواد ودراسة سلوك المواد في ظل ظروف مختلفة مثل درجة الحرارة والضغط. إنها أداة رئيسية في تطوير مواد جديدة وفي التحقيق في خصائص المواد الموجودة [1]

3.1.II الأشعة السينية (XRF)

هو تقنية تحليلية غير مدمرة تستخدم لتحديد التركيب الكيميائي للمادة. وهو يعمل عن طريق قصف عينة بأشعة سينية عالية الطاقة، مما يتسبب في قيام الذرات في العينة بإصدار أشعة سينية خاصة بها، هذه الأشعة السينية المنبعثة لها طاقة مميزة تتوافق مع التركيب الذري للمادة مما يسمح للعلماء بتحديد العناصر الموجودة في العينة وقياس تركيزاتها.

يستخدم XRF بشكل شائع في مجالات كثيرة مثل علم الآثار وعلوم البيئة وعلوم المواد لتحليل العينات مثل المعادن والصخور والسيراميك. إنها تقنية سريعة ودقيقة وغير مدمرة مما يجعلها أداة قيمة لمجموعة واسعة من التطبيقات [1]

4.1.II المسح المجهر الإلكتروني (SEM)

هو تقنية تستخدم للحصول على صور عالية الدقة لسطح الأجسام الصلبة. وهو يعمل عن طريق مسح شعاع من الإلكترونات فوق سطح العينة واكتشاف الإشارات التي يتم إنتاجها عندما تتفاعل الإلكترونات مع العينة.

تبدأ عملية SEM بوضع العينة في غرفة الفراغ بالمجهر. الفراغ ضروري لأن الإلكترونات يجب أن تنتقل عبر هذا الفراغ لتجنب تشتت جزيئات الهواء، بمجرد أن تصبح العينة في مكانها يتم إنشاء حزمة من الإلكترونات وتركيزها على سطح العينة باستخدام سلسلة من العدسات الكهرومغناطيسية. عندما يمسح شعاع الإلكترون سطح العينة فإنه يتفاعل مع الذرات الموجودة في المادة ويتم تشتيت أو امتصاص بعض الإلكترونات. تنتج هذه التفاعلات مجموعة من الإشارات بما في ذلك الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المتناثرة والأشعة السينية المميزة. يتم جمع الإلكترونات الثانوية التي يتم إنتاجها نتيجة تفاعلات عينة

الإلكترون بواسطة كاشف واستخدامها لإنشاء صورة لسطح العينة، يتم إنشاء الصورة عن طريق قياس شدة الإلكترونات الثانوية في كل نقطة في العينة وتعيين هذه المعلومات إلى بكسل في الصورة النهائية. [1]

عادةً ما تكون دقة صور SEM أعلى بكثير من دقة الفحص المجهرى للضوء، مما يسمح بمراقبة ميزات صغيرة مثل بضع نانومتترات. يمكن أن توفر الصور أيضًا معلومات حول تكوين العينة، حيث أن الإلكترونات المتناثرة والأشعة السينية المميزة التي يتم إنتاجها أثناء تفاعلات عينة الإلكترون حساسة للتركيب الأولي للمادة.

5.1.II الرنين المغناطيسي النووي (NMR)

هو ظاهرة فيزيائية تحدث عندما تمتص النوى الذرية في مجال مغناطيسي الإشعاع الكهرومغناطيسي وتعيد إرساله. إنها تقنية تحليلية قوية تستخدم لدراسة خصائص الجزيئات.

في الرنين المغناطيسي النووي، توضع العينة في مجال مغناطيسي قوي مما يتسبب في محاذاة النوى الذرية إما بالتوازي مع المجال أو ضده، ثم يتم تعريض العينة لنبضة من إشعاع الترددات الراديوية مما يتسبب في امتصاص النوى للطاقة والانتقال إلى حالة طاقة أعلى. عندما يتم إيقاف نبضة التردد الراديوي تعود النوى إلى حالتها الأصلية وتطلق الطاقة الممتصة كإشارة تردد راديوي.

من خلال تحليل تواتر وشدة هذه الإشارات، يمكن للباحثين تحديد الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعينة مثل عدد النوى وبيئتها الكيميائية وهيكلها الجزيئي. أصبح التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي أداة أساسية في العديد من المجالات العلمية، بما في ذلك الكيمياء والكيمياء الحيوية والطب، وقد أدى إلى العديد من التطورات في فهمنا لخصائص وسلوك الجزيئات [1].

قام مجموعة من الباحثين بإجراء العديد من الدراسات والبحوث العلمية لمعدن الزيوليت في العديد من المجالات وذلك خلال سنوات مختلفة من بينها ما يلي:

2.II الدراسات السابقة

1.2.II الدراسة الأولى

أجرى الباحث جين لونغ جيانغ وفريقه (2014) بتصنيع زيوليت ZSM-5 عالي السيليس من الباليجورسكايت (PAL) المعالج بالحمض من خلال تقنية المعالجة الحرارية المائية.

تم تحضير PAL المعالج بالحمض بنقع 5g من PAL في 100 ml من محلول HCL عند 80 °C لمدة 48 ساعة. حيث تم ترشيح الخليط وغسله بالماء المقطر حتى pH=7، وتم تمييز التركيبات الكيميائية لـ PAL قبل وبعد المعالجة الحمضية بـ (XRF)، حيث ظهرت زيادة في نسبة SiO_2/Al_2O_3 المولية لـ PAL من 8.50 الى 63.19 بعد المعالجة الحمضية. وقد تم توليف الزيوليت ZSM-5 بإضافة 1.6 g من PAL المعالج بالحمض الى 20 ml من محلول NaOH. تمت إضافة محلول مائي من بروميد رباعي الألمنيوم (TPA Br) (0.4 g في 20 ml من الماء) ببطء الى محلول PAL المعالج بالحمض مع استمرار تحريك الخليط عند 25 °C لمدة 24 ساعة. تم نقل الخليط الناتج الى جهاز الأوتوكلاف الفولاذي المقاوم للصدأ وتسخينه في فرن عند 180 °C لمدة 48 ساعة. بعد المعالجة الحرارية المائية، يرشح الخليط ويغسل بالماء المقطر ويجفف عند 100 °C طوال الليل، ثم يتم تحميصه عند 550°C لمدة 3 ساعات في فرن لإزالة الشوائب. تم اجراء التركيب الكيميائي لـ PAL قبل وبعد المعالجة الحمضية بواسطة عدة تقنيات (IR، BET، TEM، SEM، XRF)، ولغرض دراسة تأثير درجة حرارة التبلور على بنية زيوليت ZSM-5 تمت معالجة الخليط المحضر عند درجة حرارة تتراوح بين (120-180°C) لمدة 48 ساعة. أظهرت نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية أن PAL المعالج بالحمض قد تحول الى سيليكات غير متبلورة في نطاق (20-25°C)، بينما ظهرت بوضوح قيم

عالية ل ZSM-5 في نطاق (7.8-23.9 °C) وازدادت شدة الذروة مع درجة حرارة التبلور. كما أظهرت نتائج BET أن مساحة السطح المحددة وحجم المسام الصغيرة للزيوليت ZSM-5 زادت مع درجة حرارة التبلور ووصل الى الحد الأقصى عند 180 °C، حيث كانت المساحة السطحية النوعية ل ZSM-5 عند 180 °C لمدة 48 ساعة تبلغ 266 m²/g وهو أعلى مقارنة بدياتومايت 253 m²/g وأقل من البيرانيت 313 m²/g، كما بينت صور SEM ظهور بلورات مكعبة الشكل في المنتجات بعد المعالجة الحرارية في وجود (TPABr) زادت كمية البلورات المكعبة مع درجة حرارة التبلور كما لوحظ ظهور بلورات ZSM-5 ذات الحجم الجسيمي - 8 4µm عند وصول درجة الحرارة الى 180 °C والتي كانت مشابهة لشكل البلورات المصنعة من رباعي ايثيل اورثو سيليكات (C₈H₂₀O₄Si)، وفي الوقت نفسه اختفت الجسيمات الصلبة الغير منتظمة وهذا يدل على أن درجة حرارة التبلور العالية مفيدة في تحويل السليكا الغير متبلورة الى زيوليت ZSM-5. لدراسة تأثير زمن التبلور تمت معالجة المنتجات المحضرة بأنماط XRD وفي فترات تبلور مختلفة (من 6 الى 120 ساعة)، حيث بعد المعالجة الحرارية عند 180 °C ولمدة 6 ساعات لم تظهر بلورات ZSM-5 بينما عندما طال زمن التبلور الى 12 ساعة ظهرت قمم الحيود ZSM-5 مما يشير الى تكوين طور الزيوليت ثم زادت شدة الذروة مع وقت التبلور، كما زادت مساحة السطح المحدد وحجم المسام عند بلوغ زمن التبلور 48 ساعة، بينما انخفض حجم المسام عند زيادة زمن التبلور ولم تكن واضحة عند إطالة وقت التبلور الى 120 ساعة. بواسطة طيف NMR و EDX تم تأكيد وجود Al في زيوليت المركب، حيث بيّن طيف MAS NMR وجود اشارة واضحة (5 جزء من المليون في الطيف) والتي ترتبط بذرات رباعي السطوح في الإطار الداخلي للزيوليت بالإضافة الى اثاره ضعيفة عند حوالي (3.3 جزء من المليون) التي تقابل الإطار الإضافي لأنواع Al ذات الإطار ثماني السطوح المنسقة في الزيوليت. يظهر تحليل EDX لبلورة ZSM-5 واحدة ظهور كمية ضئيلة من الألمنيوم مع العناصر الرئيسية المتوقعة للسيليكون والأكسجين، وكانت نسبة الألمنيوم (Si / Al) المولية في الزيوليت (0.51% و 92%) على التوالي. وهذا يدل على أن جزء من ذرات الألمنيوم في PAL

المعالج دخلت في بلورة ZSM-5 في عملية التبلور. تعد النسبة المولية ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) عاملا مهما لتبلور الزيوليت حيث تم تعديل قلوية محلول التوليف بإضافة NaOH. تم تحضير زيوليت ZSM-5 في وجود كميات مختلفة من NaOH عند 180°C ولمدة 48 ساعة. حيث وضحت أنماط XRD العينات التي تم الحصول عليها في نسبة مولية مختلفة ل ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) انخفاض في شدة قمم حيود الزيوليت ZSM-5 مع زيادة Na^+ واختفت النسب المولية والحيود عمليا عند ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.47$) كما عرضت صور SEM انخفاض حجم جسيمات بلورات ZSM-5 مع ارتفاع النسب المولية حيث لم يكن من الممكن ملاحظة البلورات ذات الشكل المكعب عند النسبة المولية 0.47 بينما وصلت حجم المسام ومساحة السطح المحددة الى الحد الأقصى عند النسبة المولية 0.23 ثم تخفض مع زيادة Na^+ .

ومنه في هذا العمل تم تصنيع زيوليت ZSM-5 عالي السيلييسي بنجاح من PAL المعالج باستخدام المعالجة الحرارية، حيث استنتج أن جزء من نرات Al الموجودة في PAL دخلت في تركيبة إطار الزيوليت ZSM-5 عند عملية التبلور. كما أن النسبة المولية ل ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) اللازمة لتبلور الزيوليت ووصول مساحة السطح وحجم المسام الى الحد الأقصى هي 0.23 في شروط 180°C وزمن التبلور 48 ساعة [2].

2.2.II الدراسة الثانية

استخدم الباحث Roberto Terzano سنة (2014) في هاته الدراسة الزجاج و الالمنيوم لتحضير الزيوليت حيث حصل على السيليكات من نفايات الزجاج البيضاء و العبوات الزجاجية للأطعمة و الالمنيوم من علب المشروبات الغازية التجارية (canette) ، تم تحديد تركيبة الزجاج و الالمنيوم بواسطة مطياف الأشعة السينية (Phillips PW2400) ، تم تقطيع علب الالمنيوم إلى قطع صغيرة بواسطة مقص و تم تحطيم الزجاج عن طريق Pulverisette 1 ، تم بعد ذلك نخل شظايا الزجاج عند (2 mm) ، وقد تم اختبار

كميات مختلفة من الالمنيوم و الزجاج في نظام التفاعل و باستخدام درجات حرارة مختلفة و تركيزات قلوية للوصول إلى أفضل الظروف.

بالنسبة لتحضير زيوليت الصوديوم $Z\acute{e}olite-Na$: تم وضع (0.5 g) من قطع الالمنيوم في وعاء من البولي ايثيلين سعته (250 ml) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (2.5M) NaOH، بعد إضافة المحلول القلوي لوحظ تكوين فقاعات ، بعد توقف المحلول على الفقاعات (حوالي ساعتين) تم إغلاق الوعاء و تركه في درجة حرارة الغرفة مدة 24 ساعة ، تم بعد ذلك ترشيح الالمنيوم على ورق Whatman 1 و أضيف 8g من شظايا الزجاج المنخل إلى المحلول ، يتم تقليب الخليط مدة ساعتين باستخدام محرض مغناطيسي ثم تركه للتفاعل دون تقليب في فرن عند 60 درجة مئوية مدة أسبوع. بالنسبة لتحضير زيوليت البوتاسيوم $Zeolite-K$: تمت إضافة 80ml من محلول (5M) KOH إلى 0.5g من قطع الالمنيوم الموضوعة في وعاء حجمه 250 ml، بنفس الطريقة السابقة لكن مع اختلاف في درجة حرارة الفرن 90 درجة مئوية. في نهاية فترة الحضانة، تم تبريد العينات إلى درجة حرارة الغرفة وطردها عند 5500 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة، تم التخلص من المادة الطافية وغسل الحبيبات ثلاث مرات بالماء المقطر.

أخيراً، تم تجفيف المنتج الصلب عند 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ونخله عند 500 mm لإزالة شظايا الزجاج الخشنة المتبقية (يمكن إعادة استخدامها في إجراء التوليف). نظراً لأن المواد المركبة خالية من العناصر السامة، فيمكن استخدامها بأمان في التطبيقات البيئية والزراعية. وبشكل أكثر تحديداً، تم تصنيع مادة تحتوي على 30% من $Zeolite-A$ عند 60 درجة مئوية في أسبوع واحد باستخدام هيدروكسيد الصوديوم NaOH كعامل تمعدن وتم الحصول على حوالي 15% من $Zeolite-A$ في درجة حرارة الغرفة خلال ستة أشهر. عندما تم استخدام KOH نتج عنه 25% من edingtonite في المادة النهائية بعد أسبوع واحد عند 90 درجة مئوية. تم تمييز جميع المواد من حيث التبلور؛ التشكل البلوري؛ حجم الجسيمات؛ حجم المسام؛ مساحة

السطح وCEC. تم تصميم العملية بأكملها بهدف إعادة تدوير النفايات المغيدة للمواد وتقليل الحد الأدنى من استهلاك الطاقة [3].

3.2.II الدراسة الثالثة

أجرت الباحثة ميريل نوفيللو وزملائها (2020) في هذه الدراسة اختبار مادتين من الزيوليت الصناعي (Zéo-k, Zéo-Na) كمواد مساعدة على إزالة الريبوفلافين من منتجات الخمور. حيث كانت طريقة التحضير كالتالي: تم إعادة تدوير مواد التعبئة والتغليف المصنوعة من الزجاج (Si) (زجاجات شفافة عديمة اللون وعلب الطعام) والألومنيوم المسترجع من عبوات المشروبات والأطعمة. تم تقطيع علب الألومنيوم الى قطع صغيرة حوالي 1cm^2 وتم سحق الزجاج الى قطع صغيرة ثم طحنها باستخدام Pulverisette، وتميرها أخيرا عبر غربال 2mm . تم الحصول على زيوليت الصوديوم (Zéo-Na) وزيوليت البوتاسيوم (Zéo-K) مع بعض التعديلات من أجل انتاج كمية أكبر من مادة الزيوليت. تم وضع 43.75 g من قطع الألومنيوم في علبة من البولي ايثيلين عالي الكثافة سعته 10L مع 7 لترات من محلول عالي القلوية (NaOH لمحلول Zéo-Na و KOH لمحلول Zéo-K). بعد ساعتين، توقف الفوران الأولي وتم اغلاق الوعاء وابقاه في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، بعد ذلك تم ترشيح محلول الألومنيوم واطافة 700g من الزجاج مع التحريك لمدة ساعتين ثم يوضع في فرن كهربائي لمدة 7 أيام مع التحريك كل يوم عند $60\text{ }^\circ\text{C}$. في نهاية فترة الحضانة، تم تبريد عينات Zéo-K و Zéo-Na الى درجة حرارة الغرفة ثم طردها عند 5500 دورة في الدقيقة لمدة 15 دقيقة. تم التخلص من المادة الطافية بينما تم غسل الحبيبات التي تحتوي على زيوليت بالماء المقطر و يجفف الجزء الصلب عند $105\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 24 ساعة ثم يتم نخله لإزالة بقايا الزجاج الخشنة المتبقية.

وقد تم اجراء التوصيف المعدني لمواد الزيوليت المنتجة باستخدام مقياس XRD، حيث تم تقييم قدرة مادتي الزيوليت على تقليل تركيز الريبوفلافين $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$ من المحلول النموذجي المحضر ب 5g/L من

حمض الطرطريك $C_4H_6O_6$ مع 12% من الايثانول C_2H_5OH ومعدل عند pH 3.2 مع NaOH، تم إضافة $300 \mu g.L^{-1}$ من الريبوفلافين واذابته بشكل أولي في الماء (H_2O) بتركيز $30 mg.L^{-1}$ ، ثم تم إضافة جزء من هذا الأخير الى المحلول النموذجي المحضر للحصول على تركيز نهائي للريبوفلافين $300 \mu g.L^{-1}$.

لاختبار قدرة المادتين (Zéo-Na , Zéo-K) على إزالة الريبوفلافين تم اجراء عمليتين الأولى إزالته بالترشيح والثاني إزالته بالتعليق، حيث كانت إزالة الريبوفلافين بالترشيح أسرع وأعلى في اختبارات الترشيح مقارنة باختبارات المعلق باستخدام نفس الكمية النسبية من مواد الزيوليت. حيث ظهرت ان مادة زيوليت الصوديوم أكثر فعالية من زيوليت البوتاسيوم وقد يقلل استخدامها من مخاطر التي تطرأ على المحلول، حيث كانت كمية الزيوليت اللازمة لتقليل تركيز الريبوفلافين ما بين $80 \mu g.L^{-1}$ – $100 \mu g.L^{-1}$ [4].

4.2.II الدراسة الرابعة

أجرت الباحثة منى سايجي وزملائها (2020) بتوليف زيوليت P1-Na و FAU-Na عالي القيمة المضافة باستخدام نفايات الزجاج من أنابيب الفلورسنت (نوع من أنواع المصابيح) وبقايا الألمنيوم. حيث كانت طريقة التحضير كالتالي: تم جمع قصاصات الألمنيوم من ورشة الألمنيوم (صفاقس-تونس) وتم الحصول على مصدر السليكا من زجاج أنابيب الفلورسنت، حيث تم استخدام أحجام مختلفة من مسحوق الزجاج ($63 \mu m, 125 \mu m, 315 \mu m$). واختارت تقنية الانصهار القلوي متبوعة بالمعالجة الحرارية. تتكون هذه التقنية من تسخين خلأط مختلفة ل (NaOH/WG) وكتل مختلفة عند $550 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة، بعد الانصهار يتم تبريد الخليط ويطحن مرة أخرى ثم يخلط مع 80 ml من محلول ألومينات الصوديوم SAS (L/S). كما تم الحصول على SAS بإذابة 0.5 g من قصاصات الألمنيوم (AS) في 80 ml من NaOH ثم يترك لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة مع التحريك. بعد ذلك يتم وضع الخليط في الفرن لمدة 6 أيام عند $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ، ثم يرشح لفصل المواد الصلبة وغسلها لعدة مرات بالماء المقطر حتى تصل pH=9. يتم تجفيف

المادة الصلبة المترسبة عند 80 °C لمدة 24 ساعة وتتم تسمية المنتجات المركبة بحسب حجم الجسيمات المنصهرة وكتلتها (ZFP-Ry).

تميزت المخلفات والمنتجات المنصهرة والزيوليت المحضر بعدة تقنيات مختلفة (NMR, SEM, XRF, XRD, FTIR)، حيث تم استخدام مضان الأشعة السينية (XRF) لتقييم التركيب الكيميائي لمجموعة العمل باستخدام جهاز Philips X'UNIQUE II. تم استخدام جهاز NITON XL3t GOLDD de THERMO لتحليل التركيب الكيميائي لقصاصات الألمنيوم. تم إجراء تحليل المرحلة الهيكلية عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) على D8 AXS (DRX-Bruker D8). تم تسجيل أطياف (FTIR) للعينات في الهواء عند درجة حرارة الغرفة باستخدام الانعكاس الكلي المخفف لتحويل فوربييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR)، تم تسجيل الأطياف باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل Perkin Elmer Fourier في نطاق رقم الموجة ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$). تم فحص شكل كل من المواد الخام والمنتجات الصلبة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) باستخدام أداة JEOL JSM-5400. لدراسة توصيف النفايات المنصهرة تم تحليل أنماط XRD للمنتجات المنصهرة باستخدام نسب مختلفة من (NaOH/WG). توضح النتائج أن عملية الانصهار عند 550 °C ولمدة ساعة تساعد على تكوين أملاح السيليكات والألمنيوم القابلة للذوبان والتي تتبلور فيما بعد إلى زيوليتات عن طريق المعالجة الحرارية. أظهرت أنماط XRD انخفاض في المحتوى الغير مبلور وظهور ذروات جديدة تشير إلى وجود مراحل بلورية. حيث تم اكتشاف وجود مركبات مثل سيليكات الصوديوم $\text{Na}_3\text{HSiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ و Na_4SiO_4 بغض النظر عن كمية NaOH المستخدمة. كما تشير الذروات المكتشفة عند الزوايا ($29.34^\circ, 34.91^\circ, 16.89^\circ$) لوجود سيليكات الصوديوم الهيدروجينية وسيليكات ثنائية الهيدرات. كما تم اكتشاف كمية ضئيلة من $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ في بعض العينات. كما أظهرت طيفية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمنتجات المنصهرة والتغيرات في الشدة النسبية وعرض نطاقات الاهتزاز مقارنة بطيف

WG، وهذا ما يؤكد تكوين السيليكات والألومينوسيليكات. كما تجدر الإشارة الى أن المنتجات المنصهرة تحتوي على أنواع كربونية أكدها وجود القمم عند 1450 cm^{-1} و 880 cm^{-1} .

تمت دراسة تأثير نسبة (NaOH/WG) على المنتجات المحضرة، تم اختبار ثلاث امزجة بنسب مختلفة ومعالجتها لمدة 6 أيام عند $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. حيث أظهرت نتائج تحليل أنماط XRD أن العينات (ZFP-0.8–125 و ZFP-1.0–125) تحتوي على مزيج من زيوليت FAU وزيوليت Na-P1. تم تحديد FAU عند الزوايا (20.02° , 11.80° , 6.16°). في حين تم ملاحظة زيوليت Na-P1 عند القيم (33.48° , 28.12° , 12.53°). من ناحية أخرى تكونت العينة ZFP-1.2–125 بشكل رئيسي من Na-P1. توضح الصور المجهرية المكبرة وجود أشكال مختلفة في العينات حيث يشير الشكل المرتب للجسيمات الثمانية الأوجه الى زيوليت FAU. بينما الجسيمات الكروية الى زيوليت Na-P1. فيما يتعلق بالعينة الصلبة ZFP-1.2-125 يكون تأثير الوسط القاعدي واضحًا. خلال التجربة، يحدث تحلل زيوليت FAU وإعادة تشكيله مما يؤدي إلى تحويله إلى زيوليت Na-P1. تم تقديم أنماط XRD لدراسة تأثير حجم الجسيمات WG للزيوليتات المحضرة حيث أظهرت إنه عند تغيير حجم جسيمات WG من ($63\mu\text{m}$ إلى $315\mu\text{m}$) مع نسبة ثابتة من NaOH / WG بينت النتائج أن معامل الارتباط ($R^2 = 0.8$) يؤثر على طبيعة WG، كما بينت النتائج أن زيادة حجم جسيمات WG أو زيادة كمية NaOH تساهم في تشكيل الزيوليت Na-P1. تم تقديم صور SEM لعينات (ZFP-1.0-63 و ZFP-1.0-125 و ZFP-1.0-315) حيث وضحت الصور وجود زيوليت Na-P1 ملوث بكمية صغيرة من زيوليت FAU ذات الشكل الكروي. يتميز شكل Na-P1 بأشكال تشبه كرات الصوف وبتوزيع حجم متساوي وحجم يبلغ $3\mu\text{m}$. تشير هذه النتائج المتحصل عليها أن القاعدة WG وحجم جسيمات المسحوق ووقت التفاعل يلعبوا دورا هاما في تصنيع الزيوليت كما أن زيادة نسبة NaOH / WG من 0.8 إلى 1 ثم 1.2 تعزز تحول زيوليت Na-FAU إلى Na-P1 [5].

5.2.II الدراسة الخامسة

قامت الباحثة منى سايحي وفريقها (2022) بتصنيع مركبات الزيوليت LTA باستخدام نفايات الزجاج وبقايا الألمنيوم كمصادر رئيسية للسليسيوم Si والألمنيوم Al. تم تعديل الزيوليت المُصنَّع باستخدام كاتيونات الزنك Zn^{+2} لتعزيز خصائصها المضادة للميكروبات.

تم توليف الزيوليت LTA بخلط 10g من مسحوق نفايات الزجاج مع 12g من محلول NaOH ثم طحنها لمدة 15 دقيقة لتجانس الخليط. ثم يسخن الخليط عند $550^{\circ}C$ لمدة 1h في فرن كهربائي، بعد التجانس تم تبريد المنتج الى درجة حرارة الغرفة ثم طحنه مع محلول الومينات الصوديوم $NaAlO_2$ الذي تم تحضيره بإذابة 2.5g من نفايات الألومنيوم في 80ml من محلول NaOH. يتم تقليب الخليط الناتج عند درجة حرارة الغرفة لمدة 2h ثم نقله الى مفاعل الأوتوكلاف عند $60^{\circ}C$ في فرن كهربائي لمدة 6 أيام.

تم فصل مواد الزيوليت عن طريق الترشيح ثم غسله بالماء المقطر ويجفف عند $80^{\circ}C$. بعد توليف الزيوليت Na-LTA وتعديله باستخدام التبادل الايوني بالزنك Zn^{+2} تم أخذ عينة من LTA وتعديلها باستخدام التبادل الايوني باستبدال شوارد الصوديوم Na^{+2} بشوارد الزنك Zn^{+2} لتحضير الزيوليت LTA المعدل بالزنك (LTA-Zn) تجريبيا. تمت إضافة 10% من محلول أسيتات الزنك الى مسحوق LTA لاستكمال تفاعل التبادل الايوني لمدة 5h. بعد ذلك يرشح ويغسل الخليط باستخدام ماء مقطر ويجفف في فرن كهربائي عند $60^{\circ}C$ ثم تحميمها لمدة 2h قصد تحضير اغشية الجيلاتين Zn-LTA المركبة. تم تحضير محلول تشكيل الاغشية بإذابة 4g من الجيلاتين المستخلص من جلد السمك البوري الرمادي في 100ml من الماء المقطر، يسخن الخليط عند $60^{\circ}C$ لمدة 30 دقيقة مع التقليب، لضمان الذوبانية الكاملة تم تعديله عند $pH=5.5$.

أثر دمج الزيوليت المعدل LTA-Zn في اغشية الجيلاتين على سماكتها وشفافيتها وذوبانيتها في الماء بالإضافة الى ذلك هاته الاغشية المركبة لها نشاط عاليا لمضادات البكتيريا ومضادات الاكسدة مقارنة بأغشية الجيلاتين النقي.

حيث أظهرت نتائج التخصيص بالتقنيات المستعملة (XRD، FTIR،SEM ،TGA) قوة التفاعل بين مصفوفة الجيلاتين وجزئيات الزيوليت. وفي الأخير، يمكن ان نستنتج ان النشاط البيولوجي للجيلاتين يتأثر بتركيز الزنك في المركب والمزج [6].

6.2.II الدراسة السادسة

قامت الباحثة منى ساحي وفريقها (2022) بدراسة عملية بسيطة وسهلة لتصنيع الزيوليت باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية انطلاقا من نفايات الزجاج والألمنيوم .

حيث تم جمع نفايات الألمنيوم (AS) من ورشة الألمنيوم في منطقة (صفاقس، تونس) ، قبل الاستخدام تم تجفيف (AS) ثم غربلته باستخدام غربال من الفولاذ المقاوم للصدأ ($\emptyset < 1mm$) لإزالة جزئيات الرمل الصغيرة. بعد ذلك يتم غسل AS بالماء المقطر وتجفيفه عند $105^{\circ}C$ لمدة 12 ساعة. كما تم الحصول على مصدر السليكا عن طريق تكسير زجاج الفلورسنت (GP).

في البداية، تم وضع 80 ml من NaOH مع كتلة محددة من AS حيث ظهرت فقاعات H_2 التي تلاشت بعد ساعتين، بعد ترشيح محلول ألومينات الصوديوم (SAS) تم خلط 10g من GP في أحجام معينة من المحلول (200,150,100,50 مل) مع التحريك لمدة ساعتين باستخدام محرض مغناطيس عند درجة حرارة الغرفة. بعد التحريك، تم حفظ الخليط في قارورة مغلقة من البولي ايثيلين دون تحريك عند $60^{\circ}C$ لفترات مختلفة، كتلة بقايا الألومنيوم الذائبة في محلول الألومينات (1.0; 0.75;0,5;0.25;0.125g)،

مدة التبلور (2,4,6,8 أيام) ونسبة السائل / صلب (5,10,15,20). تم تصفية المنتجات الناتجة وتغسل بماء مقطر حتى ($pH < 9$) وتجفف عند $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة. تم تخصيص عينات الزيوليت بعدة تقنيات (FTIR, XRD, XRF, SEM, NMR)، حيث تم استخدام مضان الأشعة السينية (XRF) لتقييم التركيب الكيميائي ل AS باستخدام جهاز Philips X'UNIQUE II. تم تحليل التركيب الكيميائي ل AS بواسطة محلل لتحديد المعادن والسبائك. وأجريت تحليل المرحلة الهيكلية عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) على D8 AXS (DRX-Bruker D8). تم تسجيل أطياف FTIR للعينات في الهواء عند درجة حرارة الغرفة باستخدام الانعكاس الكلي المخفف لتحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (ATR). (FTIR) تم تسجيل الأطياف باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل Elmer Fourier Perkin في نطاق رقم الموجة ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) تم فحص شكل كل من المواد الخام والمنتجات الزيوليتية عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) باستخدام أداة JEOL JSM-5400. تم قياس متساوي درجة حرارة الامتزاز عند $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ على جهاز TriStar 3000 V6.04 مع N_2 كجزيء مسبار. قبل القياس تم تفرغ العينات لمدة 12 ساعة عند $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. تم تسجيل أطياف Si MAS NMR على جهاز Bruker 300MHz (AMX 300) عند 78.20 و 58.48 ميغاهرتز على التوالي. تم الحصول على التحول الكيميائي في جزء في المليون فيما يتعلق بـ AlCl_3 0.6 H₂O and TMS كمراجع خارجية لـ Al و Si على التوالي. تم تحديد توزيع حجم الجسيمات (PSD) للعينات بواسطة محلل حجم جسيمات حيود الليزر من النوع Malvern. تم تسجيل النسب المئوية للحجم القياسي عند 10 و 50 و 90 والمشار إليها بـ D10 و D50 و D90 على التوالي من التحليل واستخدامها لحساب عرض مدى التوزيع. حيث يؤدي التقليل من نسبة مسحوق نفايات الزجاج الى تعزيز تكوين زيوليت P1-Na وهو أكثر ثراءً في السليسيوم على حساب زيوليت LTA-Na. أظهرت حركية الزيوليت أنه منذ يومين من التبلور تخنفي المرحلة غير المتبلورة من نفايات

الزجاج وتظهر قمم مميزة للزيوليت LTA. بعد 4 أيام، بالإضافة إلى زيوليت LTA لوحظ أن شدة الزيوليت P1-Na تظهر وتزداد تدريجياً.

ومنه نستنتج أن التقليل من نسبة مسحوق نفايات الزجاج يساهم في تكوين زيوليت غني بالسليكا (P1-Na) مقارنة بزيوليت (LTA-Na) ويمكن استغلاله في تحسين العملية. وبشكل عام نستنتج أن العملية المذكورة تهدف إلى تحويل نفايات الألمنيوم والزجاج إلى مواد زيوليتية ذات خصائص محسنة، وأن التغيرات في شروط التحضير والمعالجة تؤثر على التركيب والخصائص النهائية للمنتجات الزيوليتية [7].

الاستنتاج

في ضوء الدراسات المذكورة، يتضح أن استخدام مواد مستدامة وتطوير تقنيات التصنيع المبتكرة يمكن أن تكون لها تأثير كبير على تحويل النفايات إلى منتجات ذات قيمة. استخدام نفايات الزجاج والألمنيوم في صناعة الزيوليت هو مثال واضح على ذلك. بفضل هذه العملية، يتم الحصول على زيوليت ذات خصائص محسنة وأداء أفضل، مما يمكننا من استغلال النفايات وتحويلها إلى مواد ذات قيمة مضافة.

بالإضافة إلى ذلك، توضح الدراسات أهمية تحسين شروط التصنيع والتحكم في عمليات التحضير، حيث تؤثر هذه العوامل بشكل كبير على التركيب الكيميائي والهيكل للمنتجات النهائية. بالتالي، يتعين علينا العمل على تحسين عمليات التصنيع وتطوير تقنيات جديدة للحصول على منتجات ذات جودة ومردود عالي. بشكل عام، يمكن أن تكون هذه الدراسات نقطة انطلاق للاستفادة الأكبر من النفايات من أجل تحقيق الاستدامة البيئية والاقتصادية. يجب علينا أيضًا الاستمرار في استخدام تقنيات التحليل المتقدمة لضمان جودة المنتجات ومطابقتها للمعايير المطلوبة.

الخاتمة العامة

للزيوليت العديد من المزايا التي تجعله مادة غير مكلفة وصديقة للبيئة. تمت إثبات فعالية هذه المادة في مجموعة متنوعة من التطبيقات البيئية والصناعية.

في هذا البحث، قدمنا نظرة عامة على الزيوليت وأنواعه الطبيعية والصناعية، بالإضافة إلى طرق تحضيره. كما تعرفنا على مجالات استعمالات الزيوليت الواعدة في الزراعة، الصناعات البتروكيميائية ومعالجة المياه إضافة إلى استعمالاته في الانشاءات وعمليات البناء لقدرته العالية على الأداء في تقوية الاسمنت، بالإضافة إلى مجموعة متنوعة من التطبيقات الطبية.

من ناحية أخرى يواجه الباحثون تحديات كبيرة في اكتشاف أنواع جديدة من الزيوليت وفهم تأثير العوامل المختلفة على بنيتها. كما يسعون أيضاً إلى تطوير طرق تحضير جديدة بهدف تحسين جودته وكفاءته، بالإضافة إلى تقليص تكاليف الإنتاج وتحقيق فاعلية أفضل لتطبيقاته.

في الأخير نأمل بتوسيع طرق أخرى لتصنيع الزيوليت الصناعي انطلاقاً من مصادر أخرى غير مكلفة وبها نقل التلوث البيئي منها:

- الطين
- الزجاج البركاني
- رماد الفحم ورماد حرق النفايات الصلبة

المراجع

- 1 Millini, R., and Bellussi, G.: 'Zeolite science and perspectives', 2017
- 2 HALIMAOUI, N.: 'Effet des liquides ioniques sur le zéolithe ZSM-5 ' (2022)
- 3 ZEROUALI BAHYA, M.K.: 'Modification du kaolin DD1 en matériaux microporeux et mésoporeux et leur application dans l'adsorption du colorant de teinture «HolColex»', 2020
- 4 KARIM, A., and BOUGANDOURA, R.: 'La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène)', 2017
- 5 Lalili, Y., Roula, K., Sferdjellah, S.E., and Bounar, N.: 'Synthèse et caractérisation de la zéolithe A de type LTA', Université de Jijel, 2022
- 6 Ghazal, R.Y., and Younus, T.A.: 'Preparation and Studying of Zeolite with Catalytic Properties From Silica and Bauxite Ores Local', Journal of Education and Science, 2021, 30, (1), pp. 103-116
- 7 Guisnet, M., and Gilson, J.-P.: 'Zeolites for cleaner technologies' (Imperial College Press London, 2002. 2002)
- 8 Derbe, T., Temesgen, S., and Bitew, M.: 'A short review on synthesis , characterization, and applications of zeolites', Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021, pp. 1-17
- 9 Bhatia, S.: 'Zeolite catalysts: principles and applications' (CRC press, 2020. 2020)
- 10 قانه, قانه, و بثينة: 'دراسة نظرية للزيوليت وتطبيقاته' مذكرة ماستر, جامعة قاصدي مرباح ورقلة
- 11 Alver, E., and Metin, A.Ü.: 'Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies', Chemical Engineering Journal, 2012, 200, pp. 59-67

المراجع

- 12 Pang, W., Yu, J., Xu, R., Huo, Q., and Chen, J.: 'Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure' (John Wiley & Sons, 2009. 2009)
- 13 Chung, S.-H., Kim, S.-S., Nam, Y.-M., Kim, S.-M., and Lee, B.-J.: 'Synthesis and application of fly ash-derived zeolites for pyrolysis of polyolefins', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2003, 9, (2), pp. 181-187
- 14 MOKHTAR, C., and TITAOU, F.E.Z.: 'Elaboration de matériaux zéolithiques à partir d'une argile locale', université ibn khaldoun-tiaret, 2017
- 15 Dyer, A.: 'An introduction to zeolite molecular sieves', 1988
- 16 Nibou, D.: 'Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides', 1999
- 17 Khaleque, A., Alam, M.M., Hoque, M., Mondal, S., Haider, J.B., Xu, B., Johir, M., Karmakar, A.K., Zhou, J., and Ahmed, M.B.: 'Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review', Environmental Advances, 2020, 2, pp. 100019
- 18 Smith, J.: 'Structural classification of zeolites', MSA Spec. Pap, 1963, 1, pp. 281-290
- 19 Toumi, N.: 'Synthèse de matériaux composites micro-mesoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5', Mémoire de magistère, université d'Oran, 2006
- 20 BELHOUARI, H.: 'Etudes des propriétés adsorptives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques', Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2012
- 21 عمراني, ع., عمراني, ع., لغريبي, ض.ا., لغريبي, ض.ا., شحي, ع., وشحي, ع.: 'تحضير الزيوليت باستخدام السليسيوم المحلي ودراسة خصائصه' مذكرة ماستر جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي, 2022
- 22 '<https://www.sercalia.com/fr/zeolite-naturelle>'
- 23 سفيان, ب.ع.ا.: 'واقع اعادة تدوير النفايات في الجزائر', Book, in Editor (Ed.)^(Eds.): 'واقع اعادة تدوير النفايات في الجزائر' (Edn.), pp. 105-1922023, ,

المراجع

مراجع الفصل الثاني

- 1 قانه, قانه, و بثينة: 'دراسة نظرية للزيوليت وتطبيقاته' مذكرة ماستر , جامعة قاصدي مرباح ورقلة +
www.chat.openai.com (GPT)
- 2 Jiang, J., Duanmu, C., Yang, Y., Gu, X., and Chen, J.: 'Synthesis and characterization of high siliceous ZSM-5 zeolite from acid-treated palygorskite', Powder Technology, 2014, 251, pp. 9-14
- 3 Terzano, R., D'Alessandro, C., Spagnuolo, M., Romagnoli, M., and Medici, L.: 'Facile zeolite synthesis from municipal glass and aluminum solid wastes', CLEAN–Soil, Air, Water, 2015, 43, (1), pp. 133-140
- 4 Noviello, M., Gattullo, C.E., Allegretta, I., Terzano, R., Gambacorta, G., and Paradiso, V.M.: 'Synthetic zeolite materials from recycled glass and aluminium food packaging as potential oenological adjuvant', Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26, pp. 100572
- 5 Sayehi, M., Garbarino, G., Delahay, G., Busca, G., and Tounsi, H.: 'Synthesis of high value-added Na–P1 and Na-FAU zeolites using waste glass from fluorescent tubes and aluminum scraps', Materials Chemistry and Physics, 2020, 248, pp. 122903
- 6 Sayehi, M., Hajji, S., Boudjema, L., Kazemian, H., Nasri, M., and Tounsi, H.: 'Using a zeolite produced from glass waste and aluminum scraps to develop a novel gelatin-based biodegradable composites films: Antibacterial and antioxidant properties of a potential food packaging material', Inorganic Chemistry Communications, 2022, 140, pp. 109415
- 7 Sayehi, M., Delahay, G., and Tounsi, H.: 'Synthesis and characterization of ecofriendly materials zeolite from waste glass and aluminum scraps using the hydrothermal technique', Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10, (6), pp. 108561