



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : العلوم والتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

تخصص : هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة :

عوينات آمنه

تجاني شيماء

حريز بكار عائشة

## الزيوليت الأنواع والاستعمالات

نوقشت بتاريخ: 2022/06/13

أمام اللجنة المتكونة من:

الاسم واللقب	الجامعة	الصفة
أ. بوغزال عبد السلام	جامعة الوادي	رئيسا
د. فرحات محمد فؤاد	جامعة الوادي	مناقشا
د. محمد الطيب وصيف خالد	جامعة الوادي	مؤظرا

السنة الجامعية: 2022/2021



## إهداء

أحمد الله مخرج النور بعد الظلام أحمده ربي رزقني حسن المسير كلمات شكر وامتنان  
لمن كانوا لنا مثل الشموع في الليالي المظلمات

### أهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي

إلى من قال فيهما عز وجل {وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحسانا}

إلى أعز ما أملك في الوجود التي مهما تألقت في شكرها و مدحها لن أعطيها حقها فقد  
غمرتني بحبها وحنانها و اهتمامها حتى وصلت إلى ما أنا عليه اليوم دون أن تمل أو  
تتعب و لا زالت دعواتها سر نجاحي و تخرجني ( أمي الغالية و الحنونة ) حفظها الله و  
أطال في عمرها.

إلى من يعجز لساني و يجف القلم عن وصف جميله وكان لي سراجا منيرا ( أبي العزيز )  
حفظه الله و أطال في عمره.

إلى شريك الدرب زوجي الحبيب حفظه الله و أطال في عمره.

إلى والدين زوجي حفظهما الله و أطال في عمرهما

### كما أهدي هذا العمل .....

إلى من عشت معهم و تقاسمنا أحلى الأيام و أمرها إلى من هم أثنى و أجمل ما في هذه  
الدنيا

إخوتي كل واحد باسمه و أخص بالذكر زهير و هشام و رضا و محمد.

و أخواتي و هيبه و رائدة و أمال و خاصة توأم روعي نور الهدى و حبيبتني فرح.

إلى صديقاتي إلى كل من ساهم ولو بحرف في حياتي الدراسية.

إلى كل من ساهم قلمي ولم ينسأهم قلبي. **عوينات آمنه**

## إهداء

الحمد لله و كفى وصلى الله على نبينا وحبينا وقرآة أعيننا سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم.

نحمد الله على وصولنا لهذه المرحلة في مسيرتنا الدراسية.

أهدي ثمرة عملنا المتواضع أولاً إلى سبب وجودي والدي الكريمين حفظهما الله وألى من عشت معهم وتقاسمنا احلى الأيام وأمرها إلى من هم أئمن وأجمل في هذه الدنيا اخوتي (علاء- حكيم- محمد- إيمان- رجاء- سلسبيل).

أهدي عملنا هذا إلى شريك الدرب زوجي العزيز حفظه الله و أطال في عمره كما أهدي هذا العمل إلى عائلتي الثانية (عائلة زوجي).

إلى صديقاتي إلى كل من ساهم ولو بحرف في حياتي الدراسية.

إلى كل من ساهم قلمي ولم ينسأهم قلبي.

شيماء تجاني

## إهداء

الحمد لله الذي وفقنا إلى إتمام مذكرة التخرج وصلى الله على سيدنا محمد وعلى آله  
وصحبه وسلم

### أهدي ثمرة جهدي وخلاصة عملي

إلى أعز ما أملك في الوجود التي مهما تألقت في شكرها و مدحها لن أعطيها حقها فقد  
غمرتني بحبها وحنانها و لا زالت دعواتها سر نجاحي وتخرجي ( أمي الغالية و الحنونة)  
حفظها الله و أطال في عمرها.

إلى من يعجز لساني و يجف القلم عن وصف جميله وكان لي سراجا منيرا ( أبي العزيز )  
حفظه الله و أطال في عمره.

إلى إخوتي ( محمد الحافظ، بوبكر، عثمان، أمنة، فاطمة الزهراء)

إلى جدتي أطال الله في عمرها وعمتي الزهرة

إلى عائلتي الكريمة

إلى كل من ساهم في هذا العمل من قريب أو بعيد

حريز بكار عائشة

# الشكر والتقدير

نحمد الله في علاه حمدا كثيرا طيبا، حمدا يليق بجلال وجهه و عظيم سلطانه و على عظيم نعمته، ترفع إليه أسمى آيات الحمد و الثناء حتى يرضى، و نسجد حمدا و شكرا أن منى علينا بنعمة الصحة و التوفيق إلى طريق العلم و رزقنا من العلم ما لم نكن نعلم وفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع

و عملا بقول رسول الله: { من لا يشكر الناس لم يشكر الله }، فمن علمني حرفا صرت له عبدا

لذلك نوصل الشكر والتقدير إلى من استقيناه منهم العلم الذي أنار دروبنا ...أساتذتنا الكرام من الطور الابتدائي وصولا للجامعة

و نتقدم بخالص الشكر و عظيم الامتنان إلى الدكتور الأستاذ الفاضل "محمد الطيب وصيف خالد" الذي تفضل بالإشراف على هذه المذكرة، بحسن تعامله وكرم أخلاقه و سعة صدره، والذي لم يدخر جهدا في توجيهنا و إرشادنا إلى الصحيح، والذي شجعنا على المضي قدما لاستكمال هذا العمل، جعل الله عمله هذا في ميزان حسناته و جزاه عنا خير الجزاء إن شاء الله.

و الشكر والتقدير إلى أساتذة قسم هندسة طرائق و البتروكيمياة لما قدموه لنا خلال مشوارنا الدراسي في الجامعة.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون و المساعدة في إنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد بالنقد أو النصح و التوجيه.

عوينات أمنة\*\*\*تجاني شيماء\*\*\*حريز بكار عائشة

الفهرس

الإهداء

الشكر

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

المقدمة العامة

**الفصل الأول: عموميات حول الزيوليت**

1.I تمهيد.....	2
2.I تعريف الزيوليت.....	2
3.I نشأة الزيوليت.....	4
4.I أنواع الزيوليت.....	5
1.4.I الزيوليت الطبيعي.....	5
1.1.4.I عمليات التعدين و المعالجة.....	6
1.1.1.4.I عملية التعدين.....	6
2.1.1.4.I عملية معالجة وإغناء الزيوليت.....	6
2.4.I الزيوليت الاصطناعي.....	9

10.....	1.2.4.I طرق تحضير الزيوليت الاصطناعي
10.....	1.1.2.4.I طريقة التبلور المباشر
10.....	2.1.2.4.I طريقة الزرع
10.....	3.1.2.4.I طريقة التنويه
11.....	5.I أهم معادن مجموعة الزيوليت
12.....	6.I خصائص الزيوليت
12.....	1.6.I التبادل الشاردي
12.....	2.6.I مسامية السطح
12.....	3.6.I حمضية السطح
13.....	4.6.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية
13.....	7.I تصنيف الزيوليت
14.....	1.7.I تصنيف الزيوليت حسب الشكل
14.....	2.7.I تصنيف الزيوليت على قطر المسام الفعال
14.....	3.7.I تصنيف الزيوليت حسب تركيبها الكيميائي
15.....	8.I التركيب الكيميائي والبنائي للزيوليت
16.....	9.I استعمالات الزيوليت
16.....	10.I تطبيقات الزيوليت
16.....	1.10.I الامتزاز
16.....	2.10.I الحفز
17.....	3.10.I التبادل الأيوني
17.....	11.I المواصفات العامة للزيوليت

18.....	12.I أماكن وجود الزيوليت
18.....	1.12.I الزيوليت في العالم
18.....	2.12.I الزيوليت في الوطن العربي
19.....	13.I انتاج الزيوليت
19.....	14.I استهلاك الزيوليت
20.....	15.I أسعار الزيوليت
	مراجع الفصل الأول

### الفصل الثاني: أنواع الزيوليت

21.....	1.II تمهيد
22.....	2.II الزيوليت الطبيعي
23.....	1.2.II زيوليت سوداليت (Sodalite)
24.....	2.2.II زيوليت كانكرينيت (Cancrinite)
25.....	3.2.II زيوليت كلينوبتيلوليت (Clinoptilolite)
26.....	4.II زيوليت موردينيت (Mordenite)
27.....	3.II الزيوليت الاصطناعي
29.....	1.3.II تحويل الكاولين إلى زيوليت
31.....	2.3.II زيوليت الفوجازيت (Faujasite)
32.....	3.3.II زيوليت LTL
33.....	4.3.II زيوليت Y
34.....	5.3.II زيوليت بيتا BETA
35.....	6.3.II زيوليت ZSM-5
36.....	7.3.II الزيوليت P

## مراجع الفصل الثاني

## الفصل الثالث: استعمالات الزيوليت

- 1.III تمهيد.....39
- 2.III استعمال الزيوليت في الزراعة.....39
- 1.2.III كأسمدة لتخصيب التربة.....39
- 2.2.III استعمال الزيوليت في تربية الحيوانات.....40
- 3.III استعمال الزيوليت في الطب.....41
- 1.3.III استعمال الزيوليت في تكوين العظام.....41
- 2.3.III استعمال الزيوليت في الغسيل الكلوي.....42
- 3.3.III استعمال الزيوليت في التصوير بالرنين المغناطيسي.....42
- 4.3.III استعمال الزيوليت في علاج الأورام.....43
- 5.3.III استعمال الزيوليت في طب الأسنان.....44
- 6.3.III استعمال الزيوليت في علاج مرض الزهايمر.....44
- 7.3.III استعمال الزيوليت في نقل الأدوية.....45
- 8.3.III استعمال الزيوليت في انتاج الاوكسجين.....48
- 4.III استخدام الزيوليت في إزالة الملوثات.....51
- 1.4.III معالجة التربة من المعادن الثقيلة.....51
- 2.4.III معالجة تلوث المياه.....53
- 1.2.4.III معالجة مياه الصرف الصحي.....53

54.....	2.2.4.III معالجة مياه الشرب
54.....	3.3.4.III إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعية
55.....	5.4.III معالجة تلوث الهواء
56.....	5.III إستعمال الزيوليت في البناء
57.....	1.5.III تأثيرات الزيوليت الطبيعي على خواص الأسمنت ومركبات الخرسانة
57.....	1.1.5.III الخواص الميكانيكية
57.....	2.1.5.III خواص النقل
58.....	3.1.5.III خصائص المتانة
60.....	2.5.III استخدامات الزيوليت الطبيعي في المنتجات الخرسانية
60.....	6.III استعمال الزيوليت كمحفزات
61.....	1.6.III خصائص الزيوليت الحفاز
61.....	1.1.6.III نقل البروتون
61.....	2.1.6.III شكل الحفز الانتقائي
64.....	3.1.6.III التبادل الايوني
64.....	7.III تخزين الطاقة الحرارية
66.....	8.III تحويل الكتلة الحيوية

مراجع الفصل الثالث

الخاتمة

الملخص



## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	الشكل
2	صورة للزيوليت الطبيعي	1.I
3	هيكل الزيوليت	2.I
5	زوليتان طبيعيان: أ:مازايت (Mazzite)، ب:محلل من ( Punta Del Aguilla)	3.I
9	رسم تخطيطي يوضح عمليات خام الزيوليت لإنتاج مئات الورق	4.I
14	تمثيل تخطيطي لتركيب الزيوليت	5.I
17	رسم تخطيطي لمجالات تطبيق الزيوليت	6.I
23	الشكل أ: أفاص سوداليت بيتا مكذسة الشكل ب: هيكل قفص السوداليت	1.II
24	زيوليت كانكرينيت	2.II
25	التركيب البلوري للكانكرينيت	3.II
26	صورة للزيوليت كلينوبتيلوليت	4.II
27	هيكل وأبعاد مسام الموردينيت	5.II
29	صورة لمظهر الكاولين	6.II
30	منحنى قابلية ذوبان السيليكا و الألمنيوم كدالة في الرقم الهيدروجيني	7.II
31	خطوات تحويل الطين إلى زيوليت	8.II
32	التركيب البلوري للفوجازيت	9.II
33	هيكل زيوليت LTL و عرض جانبي للرتل لقناة رئيسية	10.II
34	مخطط لتخليق زيوليت Y بالطريقة المباشرة	11.II

35	هيكل الزيوليت بيتا	12.II
36	تمثيل تخطيطي للزيوليت ZSM-5	13.II
40	مخطط التبادل الأيوني لأيون الأمونيوم للصدويوم	1.III
50	مخطط مكثف الاوكسجين PSA	2.III
52	مخطط المعالجة الفردية للتربة الملوثة بالمعادن الثقيلة بالزيوليت الطبيعي	3.III
58	المراقبة البصرية لمدافع الهاون بعد 32 أسبوعا من التعرض لمحلول $Na_2SO_4$	4.III
62	رسم تخطيطي لانتقائية المتفاعلات	5.III
62	رسم تخطيطي لانتقائية المنتج	6.III
63	رسم تخطيطي لانتقائية الحالة الانتقالية المقيدة	7.III
66	نظام تخزين طاقة الزيوليت/ امتصاص الماء لتدفئة المدارس	8.III

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	الجدول
14	تصنيف مركبات الزيوليت حسب تركيبها الكيميائي	1.I
17	المواصفات العامة للزيوليت	2.I
22	تشكيل الزيوليت الطبيعي	1.II
28	المراحل الأساسية في تطوير الزيوليت الاصطناعي	2.II
46	تطبيق الجسيمات النانوية المختلفة التي تحتوي على الزيوليت في أنظمة توصيل الأدوية	1.III

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تعتبر الطاقة والتنمية المستدامة أحد الاهتمامات الحالية لوكب الأرض. حيث تعمل الكيمياء الخضراء على عمليات نظيفة من خلال زيادة استخدام التحفيز غير متجانس الذي يولد عددا أقل من الملوثات. ولهذا الهدف بدأ مجال مزدهر يتعلق بالمواد الصلبة المسامية الجديدة في تقديم حلول فعالة ومبتكرة لمشاكل التنمية المستدامة والتلوث، بالتالي فإن التحدي يكمن في اكتشاف مواد جديدة عالية الأداء. من بين هذه المواد الزيوليت، الذي لديه أهمية متزايدة في الأيام الأخيرة و هي واحدة من المواد الخام الصناعية الهامة. من المعروف أن كفاءة و انتقائية المحفز المسامي تعتمد على خصائصه التركيبية بشكل أدق على عدد المواقع النشطة في السطح الخارجي . يتم فرض أي تأثير للحجم البلوري للزيوليت على الخصائص التحفيزية للمادة المعنية و نقل الكتلة للمحفز.

حيث سندرس في مذكرتنا الزيوليت بشكل عام، الذي لديه مميزات متنوعة في النشاط بسبب مساميتها الخاضعة للرقابة و وجود الأيونات التعويضية القابلة للاستبدال التي تجعله كعامل مساعد، فإن قدرته على القيام بالتبادل الأيوني والامتصاص تجعله أكثر قيمة.

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

الفصل الأول: سنتطرق إلى دراسة حول الزيوليت بشكل عام.

الفصل الثاني: نهتم بدراسة أنواع الزيوليت بنوعيه الطبيعي والاصطناعي.

الفصل الثالث: نتناول أهم استعمالات الزيوليت في الزراعة، الطب، إزالة الملوثات، البناء، تخزين الطاقة الحرارية، كمحفزات وتحويل الكتلة الحيوية.

الفصل الأول  
عموميات حول  
الزيوليت

## 1.I تمهيد

الزيوليت هو عبارة عن مواد صلبة من سيليكات الألمنيوم التي تتواجد ضمن الطبقات الجيولوجية للأرض، نظرا لأهمية الزيوليت الذي يعتبر من المركبات الهامة في الحياة اليومية، يستخدم في الوقت الحالي على نطاق واسع في كثير من المجالات منها الصناعية، الزراعية وغيرها.

## 2.I تعريف الزيوليت

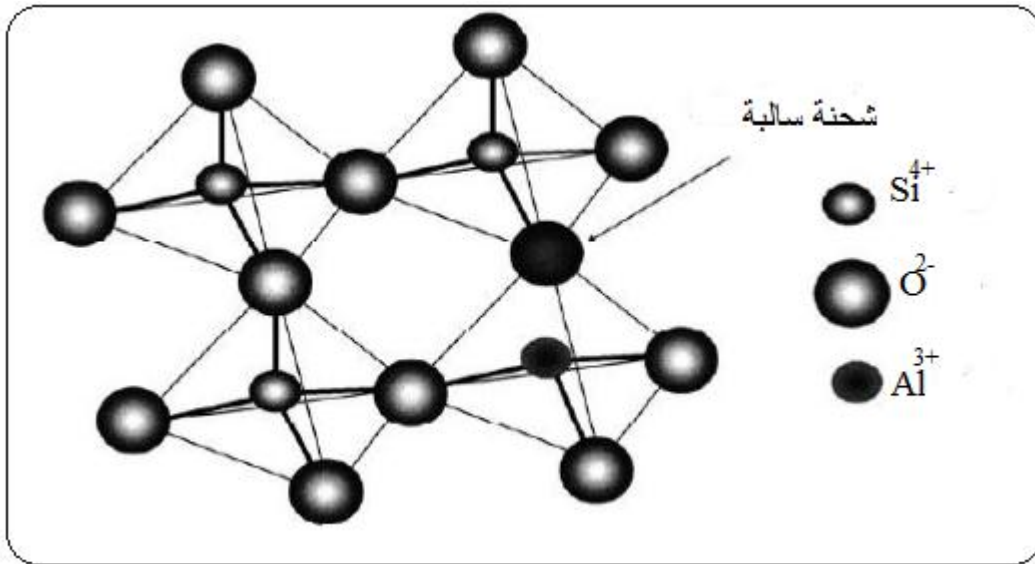
عرف الزيوليت منذ القرن الثامن عشر على أنها من الخام الطبيعي وهي نوع من أحجار السيليكات الألومنيوم البلورية الطبيعية واصطناعية أيضا الشكل (1.I). يمكن تسميتها أحيانا بالمناخل الجزيئية، هي أجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الأيون الموجب بأحد العناصر الانتقالية عالية المسامية [1،2،3]، كما يتمتع الزيوليت بقوة امتصاص عالية بفضل خصائصها الفيزيائية، فهي تطور سطوح محددة كبيرة تسمح لها بتطبيقات مختلفة مثل: التجفيف الغاز، عمليات التنقية والبيئة لإزالة الأمونيا، المعادن الثقيلة، المواد المشعة والعضوية [4].



الشكل (1.I): صورة لزيوليت طبيعي.

تعرف الزيولينات على أنها: صغيرة المسام التي يسهل اختراقها تحتوي على بنية تشبه خلية النحل يبلغ قطرها أقل من  $13\text{Å}$  (1.3 nm)، التي تمكنها من استعاب الجزيئات العضوية البسيطة بسهولة، كما هو موضح مثال عنها في الشكل (2.I) [5]، ينتمي الزيوليت إلى مجموعة السيليكات، وهي مجموعة فرعية من تكتوسيليكات [6] (إنها مركب عضوي رباعي الأوجه من السيليكات، يتشكل كل وجه منها من ذرة سيليكون مركزية محاطة بها أربعة ذرات أكسجين مرتبة في شبكة ثلاثية الأبعاد، ويتم مشاركة كل ذرة من ذرات الأكسجين الأربعة في رباعي الوجوه مع رباعي السطوح الاخر، لذلك فإن كل رباعي الوجوه مرتبط بأربعة وجوه أخرى وصيغتها الذرية تدرج تحت رمز

$\text{SiO}_2$ ، إحدى مضاعفاته [7]. تشكل فيها عائلة تشمل سيليكات الألومينيوم المائية (عبارة عن مادة صلبة بيضاء اللون تتكون من الألمنيوم والسيليكون والأكسجين، وصيغتها الكيميائية  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ، والوزن الجزيئي هو 162.0456 جرام/مول، ومن خصائصها أنها غير قابلة للذوبان في الماء، وأنها تتفاعل مع محاليل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم المائية ليشكل الألومينات [8])، التي من المجموعة  $I_A$  و  $II_A$  من الجدول الدوري للعناصر، مثل الكالسيوم، المغنيسيوم، البوتاسيوم [9]، يتكون هيكل الزيوليت من  $[\text{SiO}_4]^{4-}$   $[\text{AlO}_4]^{5-}$  التي تربط رباعي السطوح بها في تشكيل قنوات وأقفاص، ممثلة بالصيغة العامة:  $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y]m\text{H}_2\text{O}$  حيث: n هو تكافؤ الكاتيون M و  $x+y$  العدد الكلي لرباعي السطوح  $(\text{SiO}_4)$  و  $(\text{AlO}_4)^-$  لكل وحدة خلية [10].



الشكل (2.1): هيكل الزيوليت [10].

يعتبر الزيوليت من المحفزات الصناعية الشائعة ذات أشكال وأحجام جزيئية مختلفة [11]، تتميز بشحنة سالبة ماصة وبمعادنها الأكثر تواجد في الصخور الرسوبية بنسبة الزيوليت منها 60% - 85%، يكون معدن مساميا فيه حجم الفراغات المسامية إلى نسبة 50% من حجمه الكلي في شكل قنوات ذات فتحات تتراوح ما بين 0.3 إلى 0.8 nm. كما يعتبر الأقل كثافة بين جميع معادن السيليكات الرباعية التركيب [12]. تكمن فائدة إضافة الزيوليت هو التحرير البطيء للعناصر المغذية المدمصة و منع غسلها، التي تؤدي إلى تأمين العناصر المغذية للمحاصيل الزراعية و العطاء بشكل مستمر [1].

### 3.I نشأة الزيوليت

ينشأ الزيوليت في أغلب الأحيان من تفاعل المياه الجوفية مع الزجاج البركاني أو المعادن الطينية، بطرق ديناميكية أو حرارية غير مستقرة، بحيث تقوم جزيئات الماء بإمهاة الزجاج البركاني الترطيب (Hydration) ونزع مكونات من العناصر منها الكالسيوم و البوتاسيوم و الصوديوم و الألمنيوم والسيليكون، التي تؤدي إلى ظهور تباين في التركيب المعدني مع العمق بسبب اختلاف كيميائية الماء وزيادة مخزونها من العناصر المنزوعة، كما يعتمد نوع الزيوليت على نوع المادة الداخلة في تكوينه، إضافة إلى درجة الحرارة، الماء ونوع العناصر المذابة، كما للزمن دورا في تحويل المواد المتفاعلة إلى زيوليت [13,4].

أما تحديد مصطلح الزيوليت أول مرة كان من قبل عالم سويدي متخصص في المعادن هو أكسل فريدريك كرونستيدت Axel Fredrik Cronstedt في عام 1756م، الذي قام بتحديد وجود الزيوليت الطبيعي في عينات من منجم النحاس في سابافاري بمقاطعة لامبارك في السويد. و اشتق إسم الزيوليت من لفظ يوناني معناه "الحجارة التي تغلي" Stone That Boils، ومن بعد ذلك أطلق عليها إسم "الزيوليت". وترجع هذه التسمية إلى الملاحظة عن تدفئة أكاسيد المعادن الطبيعية بسرعة، حيث تبدأ الصخور بالتحرك بفعل تبخر الماء، وذلك بفعل تسخين المادة تتبعث كمية كبيرة من بخار الماء التي كانت مدمجة به [14,5]. إشارة إلى ذلك عند تسخين أكاسيد المعادن بشدة ينتفخ ويحدث رغوّة. كما تتراوح قساوة الزيوليت بين 3.5-5.5، الوزن النوعي بين 2-2.4، ويتواجد بصفة مميزة في الفجوات، الفراغات، العروق في الصخور البركانية، كما يتميز بالهشاشة وخفة الوزن وتعدد الألوان كالبرتقالي، الأخضر المصفر، الأخضر الفاتح، عديم اللون أو الأبيض، وهي ذات أحجام بلورية دقيقة تقاس بأجزاء من الملي متر [15].

على الرغم من أن الجيولوجيين هم أول من تعرفوا على أكاسيد معادن الزيوليت ودراسة خواصها المميزة، إلا أنهم لم يعطوها إنتباها من الناحية الإقتصادية لإعتقادهم أنها غير متوفرة بكميات إقتصادية، وقد إهتم الكيميائيون بتحضيرها وصناعتها بسبب خواصها المميزة بين المعادن، وقد تم تصنيع الزيوليت بكميات تجارية عام 1957م، وتلقى نجاح من خلال استعماله في مجالات عدة، وبسبب هذا النجاح بدأ الجيولوجيين بالإهتمام والتنقيب عن الزيوليت الطبيعي، بالفعل خلال السنوات الأخيرة، تبين للجيولوجيين أن الزيوليت واسعة الانتشار في الطبيعة ومتواجد في بيئات جيولوجية متنوعة وبكميات إقتصادية في 40 دولة في العالم [16].

## 4.I أنواع الزيوليت

### 1.4.I الزيوليت الطبيعي

يوجد الزيوليت في الحالة الطبيعية على شكل بلورات في حجارة البازلتية والرواسب التي تكونت عبر مرور عدة سنوات [17].

يوجد العديد منه في تجاويف تدفق الحمم البركانية كمعدن ويتم تعدينها في جميع أنحاء العالم على نطاق واسع، كما ظل الزيوليت محصور تقريبا 200 عام في المتاحف المعدنية بسبب جمالها الشكل (3.I) [18].



الشكل (3.I): زيوليتان طبيعيان: (أ) مازايت (Mazzite) من مونت سيمول (Mont Semiol) بالقرب من مونبريسون، لوار، فرنسا. (ب) محلل من (Punta del Aguila). لانزاروت، جزر كناري [19].

على الرغم من ذلك، لا يمكن أن يأخذ مكان في السوق العالمية لأنها ليست في أقطار المسام والنقاوة المطلوبة [20].

يمتلك الزيوليت الطبيعي في الوقت الحالي أهمية في عمليات التبادل الأيوني لتوفره في الطبيعة وأدائه العالي و انخفاض تكلفته، بالإضافة إلى تركيبه المسامي، الذي يستخدم في إزالة الأيونات و الملوثات من المحاليل المائية في العديد من دول العالم، بسبب إمتلاكها لسعة تبادلية كاتيونية مرتفعة، جعلت منها مرشح قوي لاستخدامه في امتصاص العناصر الثقيلة [21].

قد أثبتت الدراسات الجيولوجية أن جميع أنواع الزيوليت تتشكل في درجة حرارة المحيط 250-300 درجة مئوية، درجة الحموضة تتراوح من التعادل إلى حوالي عشر درجات. وقد تم تصنيفها إلى مجموعتين رئيسيتين حسب وجودها [16]:

• الزيوليت المالى للعروق والشقوق وفجوات الصخور

توجد الزيوليت في عروق وفجوات الصخور منها الصخور النارية القاعدية إلى المتوسطة تحت السطحية، أحيانا في الصخور الرسوبية وتتكون عن طريق الأنشطة الحرمائية [16].

• الزيوليت المتكون من الصخور

هو الزيوليت المتشكل بدرجة حرارة عالية أو المنخفضة، المتشكل تحت ظروف قرب السطح أو من تراص فوهات البراكين [16].

1.1.4.I عمليات التعدين والمعالجة

1.1.1.4.I عملية التعدين

تتم عملية تعدين صخور الزيوليت منذ القديم لأغراض البناء والتشييد، أما الأغراض الأخرى هي الصناعة والزراعة التي تم تعدينها في بداية الخمسينات في كل من اليابان والولايات المتحدة، ثم تليها بعض الدول الأوروبية. حيث تم تطوير محاجر كبيرة في بعض البلدان لإنتاج مئات الآلاف من الأطنان سنويا. أما في الوقت الحاضر يتم تعدين صخور الزيوليت باستعمال طرق المناجم المفتوحة (حفرة مفتوحة Open Pit) والتعدين السطحي (قطاع التعدين Strip Mining)، حيث تعتبر عملية تعدين الزيوليت من العمليات السهلة، وذلك لوجود ترسبات الزيوليت من السطح و يتطلب فقط إزالة كميات بسيطة من الغطاء الخارجي للتربة إلى الوصول لموقع الخام. ويوجد حالات نادرة جدا يتم استعمال طرق التعدين الباطني (تحت الأرض Underground) كما حصل في عملية تعدين داسيت الزيوليت مع خامات فلزية متعددة في رسوبيا إيوامي (Iwami) في مقاطعة شيمان (Shimane) في اليابان. يعتمد اختيار طريقة التعدين على الظروف الجيولوجية وخصائص الصخور الموجودة في الزيوليت. كما تتميز صخور الزيوليت بصفة عامة بنعومة حبيباتها وسهولة التفتت، التي تجعلها سهلة التعدين وليست بحاجة لاستخدام عمليات التفجير [16].

2.1.1.4.I عملية المعالجة وإغناء الزيوليت

تعرف هذه العملية على أنها عبارة عن عمليات معالجة بطرق لا تؤثر على الصفات الكيميائية والفيزيائية للزيوليت الخام، من أجل إزالة شوائب الخام، بحيث يبقى تركيز المركز، وهو المطلوب نظرا لاحتوائه على المعدن بنسبة عالية. كما يتم اختيار عملية المعالجة لصخور الزيوليت على مجال استعمال المنتج، خصائص ومميزات الخام. حيث يتضمن بشكل عام العمليات النموذجية لمعالجة

الزيوليت الخام، المتمثلة في السحق (Crushing) لدرجة النخل المتوسط، ثم يليها تجفيف المواد ( في الهواء أو الفرن). بعدها تصبح جاهزة للطحن لحجوم منتظمة، وذلك بواسطة طواحين كروية أو هزازة وعدم إضافة عوامل مساعدة للطحن. وفي حالة تحسين مواصفات الزيوليت الخام، من أجل توسيع مجالات الاستخدام والحصول على تراكيز بمحتويات عالية، فيجب إجراء تقنيات حديثة لمعالجة وإغناء الصخور الزيوليتية [16].

كما يلزم قبل معالجة الزيوليت، إجراء تجارب تكنولوجية، كالدراسة البتروغرافية والمعدنية و الفيزيائية ( الوزن النوعي والقابلية المغناطيسية ) للزيوليت و كذلك الفضلات التي يجب التخلص منها، والهدف منها معرفة قابليتها للمعالجة والإغناء و اختيار طرق المعالجة المناسبة بأقل تكلفة. حيث تتواجد في معظم الزيوليت الخام الطبيعي بمحتوى معدني 75% أقل من معظم بقية الزيوليت الصناعي الأخرى، الذي أدى إلى انخفاض استهلاك الزيوليت الطبيعي مقارنة مع الزيوليت الصناعي (Synthetic Zeolites) الذي يتميز ببقاوة عالية. وأصبح من الضروري جدا إغناء وتطوير الزيوليت الطبيعي، باستعمال تقنيات المعالجة الحديثة، من أجل الحصول على زيوليت طبيعي عالي النقاوة وينافس بها الزيوليت الصناعي من حيث السعر والأداء. وتتضمن عمليات المعالجة والإغناء نوعين رئيسيين من العمليات هما: تكسير وطحن الخام، فصل وفرز الخام.

### ❖ تكسير وطحن الخام

تتمثل في التصغير و التحجيم و التصنيف:

- **التصغير (Comminution):** تأتي الخام من المناجم على شكل كتلة كبيرة، ومن أجل التعدين يتطلب أن يكون الزيوليت الخام على شكل قطع صغيرة جدا أو ناعمة على شكل مسحوق. لذا يجب أولا عملية تصغير الحجم، وذلك في كسارات فكية أو أسطوانية (Jaw or Roller Crushers)، ثم أجهزة الكسارات (Crushers)، تليها أجهزة الطحن (Mills).
- **التحجيم (Sizing):** يعرف التحجيم على أنه عبارة عن عملية فصل المكونات أو الأجزاء الخشنة عن الأجزاء الناعمة بعد عملية التصغير، كما تتم هذه العملية باستعمال مجموعة من المناخل ( مناخل دوارة أو هزازة ) بها ثقوب مختلفة الأحجام الشبكة (Mesh Size). وهذه العملية غير مناسبة للحجوم الناعمة مثل الزيوليت التي تميل، لأنها تتماسك مع بعضها مشكلة كتلة كبيرة، مما تؤدي إلى خفض كفاءة المناخل.

- **التصنيف (Classification):** التصنيف هو عبارة عن عملية تحجيم الخام لحجوم ناعمة، حيث يقوم بخلط المواد الناعمة مع الماء لتشكل عجينة في مصنفات تشحن العجينة، يتم اعتبار مصنفة الإعصار الهيدروليكي ( Hydraulic Cyclone Classifier ) وهو النوع الأكثر كفاءة من غيرها، وهذا النوع من التصنيف يسمى بالتصنيف الرطب (Wet Classification).

#### ❖ فصل وفرز الخام

تحتوي هذه العملية على الفصل المغناطيسي و الجذبي و التعويم:

- **الفصل المغناطيسي (Magnetic Separation):** تتم هذه العملية للفصل المغناطيسي الخام على أساس الخواص المغناطيسية للمعادن ( القوية المغناطيسية، الضعيفة، المتوسطة) في أجهزة الفصل المغناطيسي، من خلال شحن المواد المراد فصلها بشكل معلق مائي، وهو ما يسمى بالفصل المغناطيسي الرطب ( يستخدم في المواد الناعمة)، حيث يعمل الماء على عدم تماسك الجزيئات الممغنطة مع غير الممغنطة. وتم استعمال هذه الطريقة لمعالجة الزيوليت الخام في الأردن وكانت ذات مردود جيد.
- **الفصل الجذبي ( Gravity Separation):** تتم هذه العملية للفصل الجذبي الخام تحت تأثير قوتان هما: قوة الجذب الأرضي وقوة الاحتكاك بين الجزيئات. كما تعتبر طريقة التنضيد الرطب (Wet Tabling) من أفضل الطرق المستخدمة لفصل الزيوليت الخام. عندما تكون حجوم المواد المشحونة متساوية تزداد كفاءة الفصل بالمناضد.
- **التعويم ( Flotation ):** تتم هذه العملية من خلال الخواص للسطح الحساسة للمعادن كما تستخدم بصورة جيدة للمركبات الناعمة جدا مثل الزيوليت. وتكون هذه الطريقة مبنية على خاصية الشد السطحي للمواد الصلبة. كما يمكن اعتبارها أنها من أكثر الطرق تحديدا في فصل المعادن وفرزها من الخام.

ولكي تتوضح الصورة أكثر، في صناعة الورق تحتاج استعمال التقنيات الحديثة لمعالجة الزيوليت الخام، الذي يمكن استخدامه كمادة مالئة في الصناعة الحيوية، كما يوضح الشكل (4.I) طرق إنتاج ومعالجة صخور الزيوليت لاستخدامها كموائى لصناعة الورق في اليابان.



الشكل(4.I): عمليات معالجة خام الزيوليت لإنتاج مئات الورق.

#### 2.4.I الزيوليت الاصطناعي

يتم تصنيع الزيوليت من خلال العمليات الكيميائية، والمواد الأساسية اللازمة في التصنيع و هي السيليكات و الألومينات، التي تعد من بين أكثر المكونات المعدنية وفرة على وجه الأرض، فإن إمكانية توفرها غير محدودة تقريبا، وفق تفاعل يستلزم تسخين المحاليل المائية من الألومينات و السيليكات مع هيدروكسيد الصوديوم [10]. يتميز الزيوليت الاصطناعي بمعايير مطلوبة في السوق من ناحية أحجام المسام والأقفاص الإطارات والنقاوة قدرة التبادل الأيوني الأفضل مقارنة بالأنواع الطبيعية من حيث الهياكل الشبكية [22]، كما هو معروف استخدامه في صناعة النفط على وجه الخصوص، فإن صناعة الزيوليت الرسوبية موجودة حاليا في اليابان والولايات المتحدة الأمريكية والبلدان الاشتراكية تشهد توسعا كاملا، يوجد 150 نوع من الزيوليت الاصطناعي وله نفس خواص الزيوليت الطبيعي وهي تستعمل في الصناعة، فإن مجال استخدام الزيوليت الاصطناعي أكثر من

الزيوليت الطبيعي [23]. كما يمكن تصميم الزيوليت الاصطناعي بشكل انتقائي لأداء مهمة محددة، بتركيب متجانس بشكل نموذجي كما هو عليه الحال بالنسبة لنظائرها التي تحدث بشكل طبيعي [24].

#### 1.2.4.I طرق تحضير الزيوليت الصناعي [25]

يتم تحضير الزيوليت في شروط معينة وهي التركيز، درجة الحرارة، pH، طبيعة الشوارد، المكونات، الخلط التفاعلي وكذلك مصادر السيليكات والألومنيوم. كما يتم عادة في وسط قاعدي ( $pH > 11$ )، إن ارتفاع pH يؤثر في زيادة سرعة التبلور و انخفاض نسبة  $SiO_2$  و  $AlO_3$  في البلورة. تتم عملية البلورة تحت درجة حرارة ما بين 60-300 درجة مئوية. كما يمكن تصنيع الزيوليت بالطرق التالية:

##### 1.1.2.4.I طريقة التبلور المباشر

هي طريقة مستخدمة بشكل متكرر في توليف جميع تركيبات الزيوليت وتعتمد على تحضير خليط تفاعل يحتوي على مصدر نقي من السيليكات و الألومنيوم أو هيدروكسيدات الصوديوم أو البوتاسيوم وعامل عضوي من نوع الأمين الرباعي. المذيب المستخدم بشكل عام هو ماء منزوع المعادن. يتم إحضار الخليط الناتج بعد التجانس في درجة حرارة الغرفة إلى درجة حرارة التبلور من بضع ساعات إلى عدة أيام، تحت ضغط معين.

##### 2.1.2.4.I طريقة الزرع:

تعتمد هذه الطريقة على تحضير خليط تفاعل الذي يحتوي على مصدر السيليكات و الألومينات بالنسوج لفترة زمنية معينة عند درجة حرارة أقل من درجة التبلور، ثم تحدث عملية إعادة تنظيم تركيبية وكيميائية تؤثر على المرحلة الصلبة السائلة للتفاعل.

و قد أظهرت العديد من الأعمال أن طريقة الزرع لها تأثير محفز على حركية التبلور وطبيعة المرحلة المتكونة وتكوينها، على سبيل المثال الزيوليت من النوع Y يتطلب تقدم لمدة 24 ساعة مع التقليب قبل الوصول إلى درجة حرارة التبلور.

##### 3.1.2.4.I طريقة التنويه:

تتم هذه الطريقة عبر ثلاثة خطوات هي :

##### • الخطوة الأولى:

يحضر الخليط (أ) يحتوي عادة على سيليكات الألمنيوم الطبيعية مثل الطين NaOH أو قاعدة أمين رباعي والماء غير المشرد كمذيب، مع إضافة عامل بنيوي.

• **الخطوة الثانية:**

بنفس مفاعلات الخليط (أ) نقوم بتحضير خليط (ب)، دون إضافة العامل البنيوي.

• **الخطوة الثالثة:**

نقوم بإضافة 25 بالمئة من الخليط (أ) إلى الخليط (ب)، الخليط الناتج بعد عملية التجانس عند درجة حرارة عادية، نضعه عند درجة حرارة تبلوره، وتحت ضغط عادي، وتركه لمدة بضعة ساعات إلى أيام. حيث هذه الطريقة لديها الإيجابيات التالية:

- نسبة النقاوة كبيرة للمواد الناتجة.
- نسبة كبيرة للتبلور.

**5.I أهم معادن مجموعة الزيوليت [26]**

• **أنالسيم (Analsim)**

التركيب الكيميائي للمعدن  $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$  و هو يتبلور في فصيلة المكعب لنظام سداسي ثماني الأوجه، يتواجد في هيئة بلورات وكتل حبيبية، وتتميز بأنها عديمة اللون، وبريق زجاجي، قساوة بين 5 – 5.5، والوزن النوعي 2.27، كما أنه يتواجد في فراغات الصخور البركانية ويصاحب معادن الكلسيت.

• **ناتروليت (Natrolite)**

التركيب الكيميائي للمعدن  $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_8)2\text{H}_2\text{O}$ ، هو يتبلور في فصيلة أحادي الميل، ويأخذ شكل تجمعات ليفية أو إبرية أو شعاعية أو حبيبية. وتتميز بأنها عديمة اللون، بريق زجاجي، قساوة بين 5 – 5.5، الوزن النوعي 2.25، وكذلك الانفصام منشوري كامل، مصاحب لمعادن الزيوليت كالأنالسيم و الهولنديت.

• **ستليت**

التركيب الكيميائي للمعدن  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{17})7\text{H}_2\text{O}$ ، يتبلور في فصيلة أحادي الميل، مثل معدن النطروليت و لكن بلوراته معينة كاذبة، وتتميز بأنها عديمة اللون، بريق زجاجي أو لؤلؤي على

سطح الانفصام، القساوة بين 3.5 – 4 ،الوزن النوعي بين 2.1 – 2.2 ، يتواجد في فجوات الصخور البازلتية.

• هيونديت

التركيب الكيميائي للمعدن  $Ca(Al_2Si_7O_{18})6H_2O$ ، يتبلور في فصيلة أحادي الميل، تتميز باللون الأبيض، أحمر، أصفر، بريق زجاجي، لؤلؤي على سطح الانفصام، القساوة بين 3.5 – 4 والوزن النوعي بين 2.18 – 2.2، الانفصام كامل مواز للمسطوح الجانبي.

• كبازيت

التركيب الكيميائي للمعدن  $6H_2O(Al_2Si_4O_{12})(CaWa)$ ، يتبلور في فصيلة الثلاثي، يتميز باللون أبيض، أصفر، وردي، بريق زجاجي، القساوة بين 4-5 والون النوعي 2 – 2.15، الانفصام ضعيف كما يتواجد مع غيره من مجموعة الزيوليت ومبطنًا للفجوات في الصخور البازلتية.

## 6.I خصائص الزيوليت

يتميز الزيوليت بالخصائص التالية:

### 1.6.I التبادل الأيوني:

هو عملية مهمة تسمح لنا بإظهار خصائص التحفيز و الامتصاص، وهو استبدال الأيونات الموجبة الموجودة داخل الزيوليت بأيونات موجبة أخرى ذات تكافؤ مختلف، كما تعرف بإزالة المعادن الثقيلة بواسطة الارتباط السلبي مع الكتلة الحيوية للزيوليت، كما يمكن تحقيقه بعدة طرق منها: التبادل بالاتصال مع محلول مائي أو غير مائي، التبادل مع الملح الذائب، التبادل عن طريق المركبات الغازية، التبادل الأيوني عن طريق عملية كيميائية تقوم على التحمية دون وجود محلول (تقنية جديدة للتبادل الشاردي مع الزيوليت)[27].

تتم إزالة أيونات النيكل بنسبة 98.8% والرصاص بنسبة 57.4% حيث أن هذه الفلزات تحطم النظام البيئي في تلك الأماكن لذا يجب إزالتها، إن الدالة الحامضية الواطنة تسرع من إزالة الملوثات المعدنية، عن طريقة التبادل الأيوني الغير مكلفة والأمنة وعكس الطرق المكلفة وغير آمنة مثل: الضغط الأسموزي العكسي أو الترسيب الكيماوي، التحليل الكهربائي[27].

تتميز خاصية التبادل الأيوني في الزيوليت بقدرتها على إدمصاص الرطوبة و إستبدال الأيونات دون حدث أي تغيير في تركيبه البنائي، يرجع هذا إلى سهولة التبادل مع الأيونات الأخرى ولذلك لضعف بعض أيونات الارتباط بالبنية التركيبية الرباعية للزيوليت[27].

### 2.6.I مسامية السطح:

تتواجد في البنية التركيبية للزيوليت، تسمح له بفصل مكونات المزيج على أساس اختلاف الحجم والشكل للجزيئات، حيث يعتبر الزيوليت كمنخل يقوم بغرلة المواد و إختيارها وفصلها عن الجزيئات الأخرى، فهو يسمح بمرور المركبات الخطية فقط ويمنع المركبات المتفرعة [27].

### 3.6.I حمضية السطح:

يتميز الزيوليت بالخاصية الحمضية (تحتوي داخل البنية مواقع حمضية). المواد الحمضية الصلبة تسمح بالتحكم في مستوى حموضة المياه داخل التربة [27].

### 4.6.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية [28]

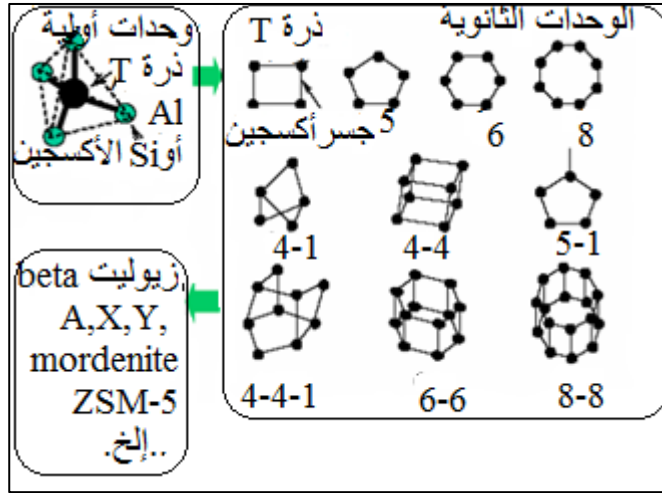
- \* الكثافة المنخفضة والترشيح القوي الناتج من الفراغات عالية المسامية.
- \* السرعة العالية في امتصاص الأبخرة، الغازات و المياه.
- \* الإمتصاص للمعادن الثقيلة من الماء أو التربة، مثل القصدير، المنجنيز، الزئبق، الحديد و الرصاص.
- \* زيادة مساحة سعة الأسطح الحبيبية.
- \* التحكم في كافة الأوساط في مستوى الخاص بالقلويات.
- \* التحكم في كميات غاز الأكسجين المذاب الحيوي الطبيعي والكيميائي.
- \* قوة الخلط بين عمليتي الإمتصاص و الإمتزاز.

### 7.I تصنيف الزيوليت

يتشكل الزيوليت من بنية منظمة ذات أسطح متناسقة، مشكلة بذلك أجسام رباعية الأوجه متصلة ببعضها البعض بذرات أكسجين موجودة على الزوايا، تتشكل هذه الأخيرة بإشتراكها ببعضها البعض بوحدات تركيبية متماثلة " وحدة بنيوية ثانوية". إن لكل مجموعة وحدة هيكلية مميزة بترتيب المجسمات رباعية الأوجه فيها [3].

يتم تصنيف الزيوليت وفقا لشكلها وتركيبها البلوري والكيميائي وقطر المسام:

**1.7.I تصنيف الزيوليت حسب الشكل:** صنف من قبل سميث (Smith)، فيشر (Fischer) و برىك (Berck)، وفق الوحدات الأولية و الثانوية المختلفة الخاصة بهم وهي عبارة عن ألومينوسيليكات التي تشكل التركيب الأساسي لإطار الزيوليت كما يوضحه الشكل (5.I) [3].



الشكل (5.I): تمثيل تخطيطي لتركيب الزيوليت.

من الناحية الهيكلية يتم تشكيل الزيوليت عبر وحدات البناء الأولية والثانوية، تتمثل الأولية في  $SiO_4$  و  $AlO_4$  رباعي السطوح، تم العثور على ذرات  $Si$  أو  $Al$  في وسط رباعي السطوح مع 4 ذرات أكسجين مرتبطة تساهمياً، من الوحدات الأولية يمكن تشكيل الوحدات الثانوية من خلال البناء التساهمي لذرة الأكسجين الذي يسمى جسر الأكسجين [3].

**2.7.I تصنيف الزيوليت على أساس قطر المسام الفعال:** يتم تصنيف الزيوليت وفق قطر المسام الذي يعتمد على عدد رباعي السطوح المتواجدة في الفتحات التي تحيط بالمسام، صنف Barrer الزيوليت إلى خمسة مجموعات وقام بتعديله إلى ثلاثة مجموعات [3].

**3.7.I تصنيف الزيوليت حسب تركيبها الكيميائي:** وفق تركيبها الكيميائي في الجدول (1.I).

الجدول (1.I): الذي يمثل تصنيف مركبات الزيوليت حسب تركيبها الكيميائي.

زيوليت منخفض السيليكات	$Si/Al=1-1.5$	X, A, سوداليت (Sodalite).... إلخ.
زيوليت متوسط السيليكات	$Si/Al=2.0-5.0$	إيريونيت (Erionite)، تشابازيت (Chabazite)،

موردنيت(mordenite)، L،Y،X... إلخ.		
BEA،FER،MFI، إلخ.	Si/Al=5-500	زيوليت عالي السيليكات
Si-MFI (السيليكات-1)، Si-MEL (السيليكات-2)، Si-UTD-1، ZSM-48، إلخ.	Si/Al=∞	زيوليت بحت السيليكات

### 8.I التركيب الكيميائي والبنائي للزيوليت

يؤلف الزيوليت الطبيعي مجموعة كبيرة من المعادن المتبلورة، لها تركيب بنائي بلوري موحد (يكون إختلاف بسيط في العناصر)، بحيث ترتبط السيليكات، الألمنيوم و الأكسجين معا لتتشكل وحدة التتراهدرا (Tetrahedra)، التي تعتبر الوحدة الأساسية في بناء الزيوليت [15]، الذي يؤدي إلى ما يسمى بالتركيب البنائي المفتوح وسمي ذلك لكثرة القنوات و الفجوات في تركيبه التي تشكل 50% من حجم بعض أنواع الزيوليت، بحيث يتواجد الماء وغيره من الجزيئات في هذه القنوات، وعند تسخين الزيوليت فإنه يقوم بطرد الماء بسهولة و استمرار بارتفاع درجة الحرارة مع ترك البناء الذري سليما للمعدن، وهذا لا يحدث أبدا مع المعادن المائية الأخرى، عندما يتم طرد الماء كليا من القنوات نستطيع ملئها بالماء أو الأمونيا أو بخار الزئبق أو بخار اليود أو غيرها من المواد المختلفة، هذه العملية اختيارية على أساس نوع بناء الزيوليت وحجم الجزيئات التي يسمح لها بالدخول. ترجع معظم خواص الزيوليت المميزة إلى طريقة البناء و من أهم الخواص الناتجة عن هذا التركيب ما يلي [29]:

- خاصية تصفية الجزيئات ( النخل الجزيئي ).
- خاصية الاستبدال الأيوني ( التبادل الأيوني ).
- فقدان و امتصاص الماء ( درجة عالية من التميؤ ).
- خاصية إمتزاز الغازات و الأبخرة.
- خواص مساعدة أو حفازة.
- كثافة منخفضة وثباتية البنية البلورية عند نزع الماء.

الوحدة الأساسية غير متعادلة كهربائيا و ذلك نتيجة انحلال الألمنيوم ثلاثي التكافؤ محل السيليكات رباعية التكافؤ، مما يولد شحنة زائدة غير متعادلة. يتم تعديلها بإضافة عنصر آخر أحادي

التكافؤ أو ثنائي التكافؤ مثل: البوتاسيوم، الكالسيوم، الصوديوم، الباريوم... إلخ، يكون التركيب العام للزيوليت هو:  $(M_2M)(Al_2O_3SiO.H_2O)$ ، حيث  $M_2$  هي الصوديوم أو البوتاسيوم و  $M$  هي المغنسيوم أو الكالسيوم [15].

### 9.I استعمالات الزيوليت

يتميز الزيوليت بعدة خصائص متنوعة جعلتها ذات أهمية كبيرة، وقد تم تصنيفها على أنها صديقة للبيئة، تستعمل بكثرة في مجال الصناعة الذي أثبت قيمتها في السوق العالمية وتتمثل في الصناعة البتروكيماوية، معالجة المياه و الفضلات المعدنية، تنقية الغاز الطبيعي في أبار ومصافي النفط، الزراعة كأسمدة لتخصيب التربة و تربية الحيوانات، إزالة الملوثات، التطبيقات الطبية، الكتلة الحيوية و كمحفزات للعمليات الصناعية.

### 10.I تطبيقات الزيوليت

يستخدم الزيوليت على نطاق واسع في تطبيقات عدة مثل: الامتزاز، التحفيز و التبادل الأيوني كما هو موضح في الشكل (6.I) [3].

#### 1.10.I الامتزاز

تستخدم الطرق التقليدية البيولوجية والكيميائية لإزالة الملوثات، لكن هذه التقنيات لم تحقق نجاحا كبيرا بسبب طبيعتها الغير قابلة للتحلل. تقنية الامتزاز أثبتت في إزالة الملوثات [30]. يرجع استخدام الزيوليت الطبيعي و الاصطناعي في معالجة الامتزاز لخصائص الزيوليت في مسامها أنها ثلاثية الأبعاد [3]. يسمح تنوع التركيب الكيميائي في بناء مواد ذات خصائص امتصاص و انتقائية تتعلق بمركب معين. يستعمل مصطلح "المنخل الجزيئي" للإشارة إلى الزيوليت التي تجعل من الممكن فصل الجزيئات ذات الطبيعة والأحجام المختلفة في إنتاج الأكسجين الطبي من الهواء، احتجاز جزء من ثاني أكسيد الكربون المنطلق أثناء إنتاج الإسمنت و في فصل الهيدروكربونات في معالجة زيت الفوجاسيت Faujasites [10,31].

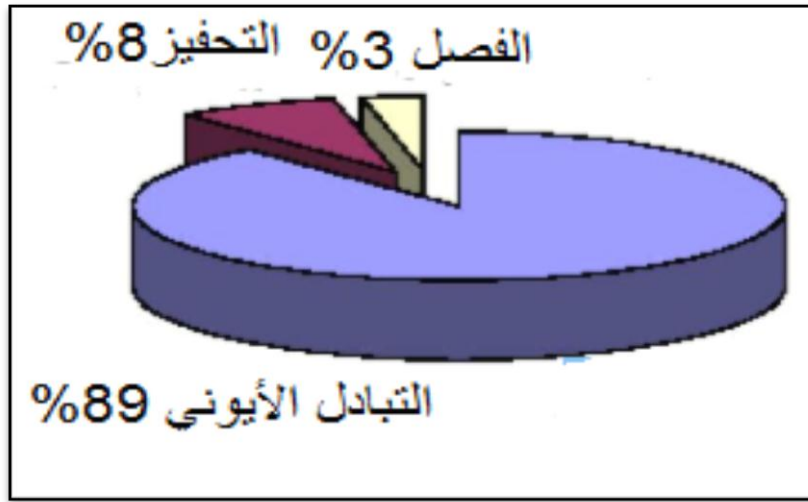
#### 2.10.I الحفز

ينتج النشاط التحفيزي للزيوليت عن مجموعة الهيدروكسيل السطحية التي تعتمد على طبيعة الكاتيون المتبادل في الزيوليت و درجة حرارة التفاعل. في الواقع، يكون هناك تناسب معين بين النشاط الحفزي وأحد المعلمات الثلاثة التالية: حموضة البروتون، طبيعة الكاتيون المتبادل، درجة

حرارة التنشيط بحيث يحدث التفاعل لعدم تناسق الطور الغازي بشكل عام بين درجات حرارة تتراوح من 350 إلى 500 درجة مئوية [32].

### 3.10.I التبادل الأيوني

عبارة عن مواد صلبة قادرة على أخذ الأيونات المشحونة من المحلول و اطلاق كمية مكافئة من الأيونات الأخرى في المحلول. ترجع قدرة التبادل الأيوني إلى الخصائص الهيكلية للمواد [10].



الشكل (6.I): رسم تخطيطي لمجالات تطبيق الزيوليت [3]

### 11.I المواصفات العامة للزيوليت

الجدول يوضح أهم الصفات العامة للزيوليت.

الجدول (2.I) المواصفات العامة للزيوليت [33].

الرقم	المقدار	المواصفات
1	600-500	الكثافة الكلية (g/l)
2	450-300	الكثافة الظاهرية (g/l)
3	18-11	تركيز أكسيد الألمونيوم % $Al_2O_3$
4	$11 > (°C 25, \% 1)$	الاس الهيدروجيني pH Value
5	$20 \pm 1 \% 800$ سا $1, °C$	نسبة الفقد بعد الحرق
6	$170 \leq$	معدل تبادل الكالسيوم / $mg CaCO_3$ نسبة إزالة الكالسيوم كعسر بالماء / كل 2g غرام/كل دقيقتين

تابع الجدول (2.I)

معدل تبادل الكالسيوم / $CaCO_3$ mg g10 نسبة إزالة الكالسيوم كعسر بالماء / كل جرام/كل 10 دقائق	$200 \leq$	7
البياض $W = Y10$	$0.5 \pm 97\%$	8
حجم الحبة بالميكرون أقل من 4 ميكرون	$90 \leq$	9
حجم الحبة بالميكرون أقل من 1 ميكرون	$1\% \geq$	10
نسبة حجم الحبة الكلى	$0.40 \geq$	11
قوة الصلابة	$45/Cm/30 \leq$ Cm-	12
نسبة إدمصاص المياه الإستاتيكي	$20.5 \leq$	13
نسبة إدمصاص الميثانول الإستاتيكي	$15 \leq$	14
محتوى المياه الداخلي	$1.5 \geq$	15

## 12.I أماكن وجود الزيوليت

يوجد الزيوليت في العالم والوطن العربي في مناطق عديدة منها:

### 1.12.I الزيوليت في العالم

إن الزيوليت منتشر في العالم بأنواعه على نطاق واسع في كل من اليابان، هنجاريا، التشيك، السلوفاك، كوبا، روسيا، الولايات المتحدة الأمريكية، جورجيا، أوكرانيا، إيطاليا، فرنسا، بلغاريا [15].

### 2.12.I الزيوليت في الوطن العربي

يوجد الزيوليت الطبيعي في المملكة الأردنية الهاشمية ضمن هضبة البازلت التي تقع شمال شرق الأردن، حيث تم اكتشاف الفلبسايت (30%-60%)، أيضا في المملكة العربية السعودية ضمن الصخور البركانية الفتاتية في جنوب سهل البحر الأحمر، قد أثبتت الدراسة أن الزيوليت المكتشف في السعودية غير اقتصادي. يتواجد في سوريا ضمن صخور البيروكلاستك التابعة لعصر البلوسين في

مناطق السيس بنسب (20%-55%)، في اليمن بكميات اقتصادية بنسب تتراوح بين(14%-85%) [15].

### 13.I إنتاج الزيوليت

لا تتوفر إحصائيات متكاملة عن الإنتاج العالمي من الزيوليت الطبيعي، وذلك لأن إنتاجه يرتبط ارتباطاً وثيقاً بإمكانيات تسويقية ضمن ظروف مربحة، ولا تتوفر هذه الظروف باستمرار مما ينعكس على معدلات الإنتاج بالتذبذب الكبير من عام لآخر بالرغم من أن معدلات استخراج الزيوليت في العالم تزداد بإضطراب وتزيد حالياً عن مليون طن سنوياً، وفي الولايات المتحدة الأمريكية إزداد إنتاج الزيوليت من 16 إلى 52 ألف طن بين عامي 1991 و1994، بينما انخفض إنتاج اليابان وجنوب أفريقيا في العامين المذكورين. يوجد في العالم العديد من الشركات الكبرى التي تهتم بتعدين واستثمار وتصدير معادن الزيوليت [15].

قدرت كمية الإنتاج العالمي للزيوليت الطبيعي بحوالي 3-4 مليون طن متري، حيث تتوزع بين الدول المنتجة كالاتي: الصين 2.5 مليون طن، كوبا 500 ألف طن – 600 ألف طن، اليابان 140 ألف طن – 160 ألف طن، الولايات المتحدة 38 ألف طن، هنجاريا 10 ألف طن – 20 ألف طن، سلوفاكيا 12 ألف طن، جورجيا (جمهورية الاتحاد السوفياتي) 4 ألف طن، كندا، إيطاليا وبقية جمهوريات اتحاد السوفياتي 4 ألف طن، بلغاريا 200 طن وجنوب افريقيا 1000 طن – 2000 طن. و تنتج كميات قليلة من الزيوليت الطبيعي أيضا في الأرجنتين، استراليا، ألمانيا و أندونوسيا [15].

أما في الوطن العربي، فينتج خام الزيوليت البركاني الحاوي لنسبة عالية من الزيوليت في المملكة الأردنية الهاشمية، بواسطة عدد من الشركات، حيث تم إنتاج حوالي 7702 طن، للاستخدامات الزراعية والصناعية، بينما تم إنتاج حوالي 282056 طن لصناعة الأسمت البوزلاني و كميات قليلة من الزيوليت المركز تقدر بحوالي 8 طن ذلك خلال عام 1997 [15].

### 14.I استهلاك الزيوليت

يعتبر قطاع البناء والتشييد من أكبر القطاعات الصناعية المستهلكة للزيوليت في دول اقتصاد السوق، حيث يستعمل كمادة مالئة مبيضة في صناعة الأسمت البوزلاني و البناء، بالإضافة إلى استخداماته في صناعة الورق خاصة في اليابان. أما في مجال الزراعة فيستخدم الزيوليت في تحسين ظروف التربة وفي تغذية الحيوانات، يقدر استهلاك الزيوليت في هذه المجالات بحدود 80 % من المنتج العالمي لدول اقتصاد السوق (أي حوالي 250 ألف طن سنويا). قدرت كمية الزيوليت الطبيعي

التي بيعت خلال عام 1998 بحوالي 31.200 طن، بزيادة 4% مقارنة بالعام 1997. استهلكت معظم هذه الكمية في مجال تغذية الحيوانات وتخصيب التربة (70% من الكمية) [15].

وفي مجال حماية البيئة، ارتفع استهلاك الزيوليت الطبيعي في دول اتحاد السوفيياتي (سابقاً) إلى 1.5 مليون طن لإزالة الإشعاعات الناجمة عن حادث تشير نوبل في أوكرانيا عام 1986. في عام 1992 وصل معدل الاستهلاك العالمي إلى مليون طن وذلك لاستخدامها لإزالة الإشعاعات الضارة في دول اقتصاد السوق [15].

### 14.I أسعار الزيوليت

تعتمد أسعار الزيوليت الطبيعي على محتوى الزيوليت وعمليات المعالجة و مجالات الاستخدام، حيث يتراوح سعره في حالة التطبيقات الصناعية والزراعية بين \$30 إلى \$70 (حبيبي mesh +40)، و حوالي \$50 إلى \$120 (325 mesh -40) للطن. أما التطبيقات الأخرى، في أحواض الأسماك، في مزيلات الروائح (Deodorant) وفضلات الحيوانات الأليفة المنزلية (Pet litter) فيتراوح السعر بين \$4.5- \$0.5 للكيلوغرام. أما الزيوليت الصناعي فيتراوح سعره بين \$400-\$600 للطن (للمنضفات)، \$45 للكيلوغرام (للمحفزات الخاصة) [15].

## المراجع:

[1] رامي كبا و هلال غايرلي و محمد خير سعدون، (2018)، تأثير إضافة مادة الزيوليت الطبيعي في إنتاجية القمح وبعض الخصائص الخصوبية للتربة تحت ظروف الزراعة المطرية، المجلة السورية للبحوث الزراعية. 5(2). 168-158.

[2] حلمي، م.ع.، (1961)، علم المعادن، جامعة عين شمس – مصر.

[3] Melle TOUMI NADIA,(2006), SYNTHESE DE MATERIAUX COMPOSITES MICRO-MESOPOREUX A PARTIR DE LA ZEOLITHE ZSM-5, MEMOIRE DE MAGISTER (21/12/2006), UNIVERSITE D'ORAN.

[4] BOUZIT NAWEL,( 2016), Elaboration de la Zéolithe Cancrinite à partir d'un Gel Amorphe: Application à l'Adsorption du Cadmium, MEMOIRE de MAGISTER(11/02/2016), UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE.

[5] Cronstedt, A.F. (1756) Kongl. Vetenskaps Akad. Handl. Stockholm, 17, 120.

[6] Bnmner, G. O., & Meier, W. M. (1989). Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. Nature, 337(6203), 146-147. ISO 690.

[7] موقع أنترنت، موقع تجارتنا، خصائص معدن التكتوسيليكات و طريقة تصنيفه.

<https://www.google.com/search?q=%D8%AA%D8%B9%D8%B1%D9%8A%D9%81+%D8%AA%D9%83%D8%AA%D9%88%D8%B3%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%83%D8%A7%D8%AA&oq=&aqs=chrome.0.35i39i362l8.3550639j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8>

على الساعة 16:33 في 2022/05/26 .

[8] موقع: موسوعة المواد الكيميائية، تعريف سيليكات الألمنيوم.

<https://www.chemistrysources.com/%D8%B3%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%83%D8%A7%D8%AA%D8%A7%D9%84%D8%A3%D9%84%D9%88%D9%85%D9%86%D9%8A%D9%88%D9%85-aluminium-silicate>

على الساعة 16:55 في 2022/05/26 .

[9] Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the National Academy of Sciences, 96(7), 3463-3470.

[10] Nadjiba Djefal, (2017), Application de la Zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants, thèse De Doctorat, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI(OUM EL BOUAGHI).

[11] Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chemical reviews, 97(6), 2373-2420.

[12] موقع أنترنت، مجموعة تكنولوجيا البهاء جروب close، مقدمة عامة الزيوليت.

<https://technolabelbahaagp.yoo7.com/t1614topic#:~:text=%D9%87%D9%8A%D9%85%D9%86%D8%A7%D9%84%D9%85%D8%B9%D8%A7%D8%AF%D9%86,%D8%B0%D8%A7%D8%AA%20%D9%81%D8%AA%D8%AD%D8%A7%D8%AA%20%D8%AA%D8%AA%D8%B1%D8%A7%D9%88%D8%AD>

على 20:30 في 2022/05/26

[13] إبراهيم، خ.، (1995) ، معدن الفوجاسيت، مجلة الجيولوجي الأردني ، العدد (6) نقابة الجيولوجيين الأردنيين، عمان - الأردن، ص3-4.

[14] Hardi, G. W., Maras, M. A. J., Riva, Y. R., & Rahman, S. F. (2020). A Review of Natural Zeolites and Their Applications: Environmental and Industrial Perspectives. International Journal of Applied Engineering Research, 15(7), 730-734.

- [15] مهندس عامر محسن الصبري، (2001)، معادن الزيولايت الطبيعي، الزيولايت الطبيعي في اليمن، وزارة النفط والثروات المعدنية، هيئة المساحة الجيولوجية والثروات المعدنية، ص. ب: 297 . صنعاء – اليمن، حقوق النشر والطبع والاقتباس محفوظة الطبعة الأولى 2001.
- [16] الجرمقاني، ع (1998)، الزيولايت ذلك الفلز العجيب، مجلة العلوم الجيولوجية - العدد 14، الجمعية الجيولوجية السورية- سوريا، ص49-53.
- [17] Sangeetha, C., & Baskar, P. (2016). Zéolite and its potential uses in agriculture: A critical review. *Agricultural Reviews*, 37(2).
- [18] Gauthier WINE,(2004), Synthèse de zéolithe BETA sur de à- sic et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, thèse dedoctorat de L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG.
- [19] NADIA, M. T. (2012). Mémoire de Magister. QUALITE MICROBIOLOGIQUE DU LAIT CRU DESTINE A LA FABRICATION D'UN TYPE DE CAMEMBERT DANS UNE UNITE DE L'EST ALGERIEN Université MENTOURI–Constantine.
- [20] Gülen, J., Zorbay, F., & Arslan, S. (2012). Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68.
- [21] Allawzi, M., & Al-Asheh, S. (2010). Use of Jordanian natural zéolite as sorbent for removal of cadmium from aqueous solutions. *Desalination and Water-+ Treatment*, 22(1-3), 349-354.
- [22] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2008). Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure.
- [23] Rhodes, C. J. (2010). Properties and applications of zeolites. *Science progress*, 93(3), 223-284.

[24] Meisel, S. L. (1976). Gasoline from methanol in one step. CHEMTECH;(United States), 6(2).

[25] BOUDIA ABDELKADER, (2009), Synthèse caractérisation des zéolithes à large pores ( Zéolithes Y et beta), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE D'ORAN.

[26] موقع انترنت، التقدم العلمي للنشر، نبذة تعريفية عن مجموعة معادن الزيوليت

<https://www.aspdkw.com/%D9%86%D8%A8%D8%B0%D8%A9-%D8%AA%D8%B9%D8%B1%D9%8A%D9%81%D9%8A%D8%A9%D8%B9%D9%86-%D9%85%D8%AC%D9%85%D9%88%D8%B9%D8%A9-%D9%85%D8%B9%D8%A7%D8%AF%D9%86%D8%A7%D9%84%D8%B2%D9%8A%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%AA>

على الساعة 17:11 في 2022/05/26

[27] RAHEB, I. (2011). MOHAMED AMNEH.

[28] موقع انترنت، تجارتنا، ما هي خواص معدن الزيوليت.

<https://tjartuna.com/%D9%85%D8%A7-%D9%87%D9%8A-%D8%AE%D9%88%D8%A7%D8%B5%D9%85%D8%B9%D8%AF%D9%86%D8%A7%D9%84%D8%B2%D9%8A%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%AA>

على الساعة 17:16 في 2022/05/26.

[29] Howie, R. A., Zussman, J., & Deer, W. (1992). An introduction to the rock-forming minerals (p. 696). London, UK: Longman.

[30] Melo, C. R., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Angioletto, E., Melo, A. R., Bernardin, A. M., ... & da Silva, L. (2012). Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. *Materials Science and Engineering: B*, 177(4), 345-349.

[31] Amokrane, S., & Nibou, D. (2010). Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce 3+, La 3+, UO 2 2+, Co 2+, Sr 2+, Pb 2+, Tl+ and NH 4+ cations in the disproportionation reaction of toluene. *Comptes Rendus. Chimie*, 527-537.

[32] Pouloupoulos, S., & Inglezakis, V. (2006). Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Elsevier.

[33] موقع انترنت، معمل تكنولوجيا البهاء جروب للتحاليل الكيميائية والطبية والتشخيص بالنظائر المشعة للمخدرات والهرمونات والسموم وتحاليل المياه، المواصفات العامة للزيوليت.

<https://technolabelbahaagp.yoo7.com/t1614topic#:~:text=%D8%A7%D9%84%D9%85%D9%88%D8%A7%D8%B5%D9%81%D8%A7%D8%AA%20%D8%A7%D9%84%D8%B9%D8%A7%D9%85%D8%A9%20%D9%84%D9%84%D8%B2%D9%8A%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%AA> ,

على الساعة 17:56 في 2022/05/26.

# الفصل الثاني

## أنواع الزيوليت

## 1.II تمهيد

الزيوليت هو عبارة عن ألومينوسيليكات بلورية طبيعية وكما يمكن تحضيره صناعيا.

هناك ما يزيد من 40 نوعًا مختلفًا من الزيوليت الطبيعي (كلينوبتيلوليت clinoptilolite، شبازيت chabazite، فليبسيت phillipsite، موردينيت mordenite... إلخ) مع اختلاف الخصائص الفيزيائية والكيميائية، التركيب البلوري والتركيب الكيميائي، كثافة الجسيمات، انتقائية الكاتيون، حجم المسام الجزيئي، والقوة هي فقط بعض من الخصائص التي يمكن أن تختلف تبعًا للزيوليت .

هناك العديد من الزيوليت الطبيعي والصناعي ولكل منها هيكل فريد. تتراوح أحجام المسام المتاحة تجاريا من حوالي 3Å إلى 8Å تقريبًا. بعض الأنواع الصناعية هي: A، beta، موردينيت mordenite، Y، ZSM-5... إلخ.

أكبر الاختلافات بين الزيوليت الطبيعي والاصطناعي هي:

- يتم تصنيع المواد التركيبية من المواد الكيميائية المستهلكة للطاقة ويتم معالجة المواد الطبيعية من الهياكل الخام الطبيعية.
  - تحتوي الزيوليتات الاصطناعية على نسبة من السيليكا إلى الألومينا تتراوح من 1 إلى 1، بينما تحتوي الزيوليت كلينوبتيلوليت على نسبة 5 إلى 1.
  - لا ينهار الزيوليت الطبيعي من نوع كلينوبتيلوليت في بيئة حامض خفيف، حيث يحتوي هيكل الزيوليت الطبيعي على المزيد من السيليكا المقاومة للحمض ليثبت هيكله معًا [1].
- وينقسم الزيوليت أساسا الى أكثر من 150 زيوليت صناعيا و 40 زيوليت من أصل طبيعي [2].

## 2.II الزيوليت الطبيعي

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية وفي الرواسب، فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تأثير المياه المعدنية الساخنة، أغليبتها سميت على حسب اسم مكتشفها [3].

إن إنتاج العالم السنوي للزيوليت الطبيعي هو 4 مليون طن. 3 مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية، والدول الرائدة في إنتاج الزيوليتات الطبيعية في أوروبا الشرقية، وأوروبا الغربية، آسيا، أستراليا. هناك 45 نوع من الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها. [3]

تم تحديد أكثر من 40 زيوليت في العالم، تستخدم على نطاق واسع في العديد من مجالات البناء من الحجر والاسمنت، حشو للورق... إلخ، كما يتم دراستها بشكل مكثف لقابليتها للتطبيق في إزالة الملوثات، مثل المعادن الثقيلة والأيونات المواد غير العضوية ومبيدات الآفات والأصباغ في الوسط المائي. يملك الزيوليت قدرة عالية نسبيا على التبادل الأيوني ومنخفضة التكلفة [3]. من بين الزيوليتات الطبيعية هي : موردينيت، كلينوبتيلوليت، أنالسيم، هولانديت، ناتروليت، تومسونيت، ستيلبايت ولومونيت، الزيوليت الطبيعي أكثر قابلية للتطبيق عندما لا تكون هناك احتياجات ضخمة ومتطلبات جودة أقل ولكن لا يمكنهم تلبية الاحتياجات الضخمة للصناعة وهكذا تصبح ضرورة لاستخدام الزيوليت الصناعي [4].

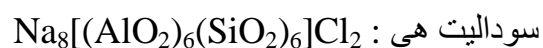
يعرض الجدول 1.II كيفية تشكيل الزيوليت الطبيعي [5]

نوع التكوين	درجة الحرارة (C°)	نوع التواجد
رواسب أعماق البحار	50-4	فيليسيت، كلينوبتيلوليت، أنالسيم
انحلال		فيليسيت، كلينوبتيلوليت، شبازيت، إيرونيت، موردينيت
القلوية و البحيرات المالحة	50-20	جيسمودين فوجاسيت، جونايديت، ناتروليت، أنالسيم
ترشيح المياه الجوفية(التيغرا الأساسية)		هولانديت
ترشيح المياه الجوفية(التيغرا)		فيليسيت، شبازيت،

موردنيت، طومسون سكوليسيت، هولانديت، ستيلبيت	100-25	الحمضية) تخليق الدفن الضحل (حرارة مائية منخفضة الحرارة
لامونيت، أنالسيم	100	تخليق الدفن البحري (حراري مائي بدرجة حرارة متوسطة)
واركيت، يوغوفاراليت، أنالسيم	200	انخفاض التحول
أنالسيم		الصخور الأولية

### 1.2.II زيوليت سوداليت (Sodalite)

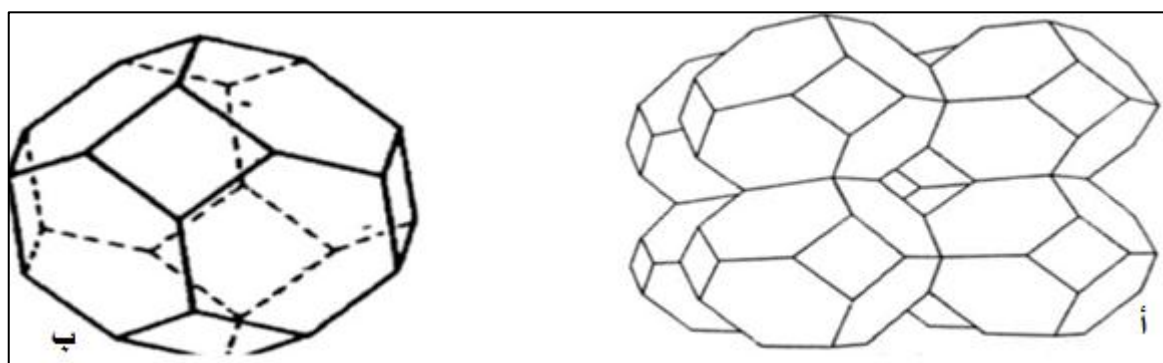
سوداليت هو أحد الزيوليت الطبيعي. أيضا، يمكن تصنيعه في المختبر. خلية الوحدة الطبيعية



ومع ذلك، أثناء التوليف المختبري للسوداليت إذا تم إقحام هيدروكسيد الصوديوم، فإن التركيب يختلف



لأن هيدروكسيد الصوديوم واحد يحل محل جزئين من الماء. يتبلور سوداليت في النظام المكعب، وتسمى الوحدة بالقفص B الذي يتكون من وحدات متكررة مقطوعة ثماني السطوح، يتكون القفص B من 8 سداسيات و 6 مربعات [6].



الشكل 1.II: يمثل الشكل أ : أقفاص سوداليت بيتا مكعبة، تمثل الخطوط جسرا لذرات الأكسجين.  
الشكل ب: هيكل القفص سوداليت، يقدم ذرات السيليكون و الألومنيوم.

يمتص السوداليت 18 % بالوزن من الماء وحجم فراغه هو 0.35 سم مكعب / سم مكعب، قطر المسام الحركي للسوداليت (أقل من 1) وبالتالي فإن أكبر جزيء يمكن أن يمتصه سوداليت هو الماء. الأقطار الحركية للهيدروكربونات أكبر بكثير مما يجعل من غير المرجح أن تنتشر الهيدروكربونات في بلورة سوداليت. بالإضافة إلى ذلك، فإن سوداليت مستقر حراريا عند 800 درجة مئوية، مما يجعله مناسباً للتجديد بعد امتصاص الماء من عينات الهواء عن طريق تطهير سوداليت بهواء جاف بدرجة حرارة عالية [6].

## 2.2II زيوليت كانكرينييت (Cancrinite)

تم وصف كانكرينييت وتسميته بواسطة روزيه (1839) تكريماً لجورج كان كرين. يعد كانكرينييت أحد أندر أعضاء مجموعة الفالسبثويد ويصنف على هذا النحو بسبب محتواه المنخفض من السيليكون. ومع ذلك، يصنف الكانكرينييت أيضاً على أنه زيوليت كبير المسام (الشكل 8) نظراً لبنيته ذات المسام المفتوحة [6].

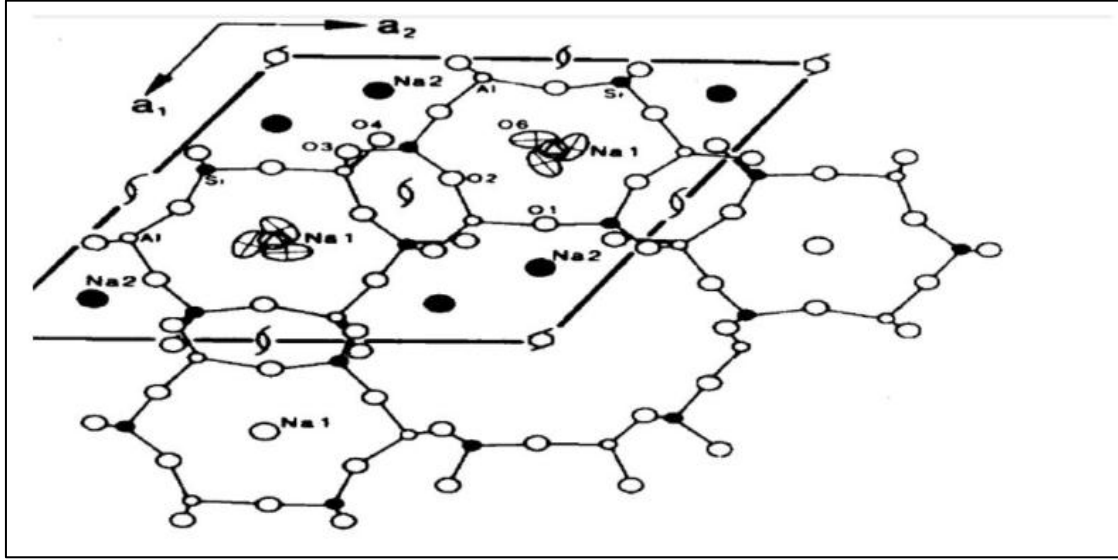


الشكل II. 2: صورة لزيوليت كانكرينييت.

يوجد في الطبيعة مع التكوين :  $\text{Na}_6 \text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6 \text{CO}_3 (\text{H}_2\text{O})_2$

المناطق التي يوجد فيها زيوليت كانكرينييت قليلة موجودة في الخامات الطبيعية مثل شبه جزيرة كولا، روسيا، كولورادو، الولايات المتحدة الأمريكية، الهند، فنلندا ومنطقة الفين في النرويج.

كانكرينييت هو زيوليت خاص جدا. ينتمي إلى المجموعة الفضائية 36P، ينتج التناظر السداسي (36P) عن تكديس هذه الحلقات المكونة من ستة أعضاء، يبلغ حجم مسام كانكرينييت 5.9 درجة وله بنية المسام المفتوحة التي تمنحها خصائص المنخل الجزيئي.



الشكل II. 3: التركيب البلوري للكانكرينييت يظهر أربع، وستة، واثنى عشر حلقة من الحلقات المتناوبة  $AlO_4$  و  $SiO_4$  رباعية السطوح .

يتم تصنيع الزيوليت من نوع كانكرينييت بشكل متكرر باستخدام مواد بدء مختلفة مثل السيليكون والألومنيوم التي تذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم و أنيونات معينة كقوالب لتشكيل كانكرينييت . يجب اختيار إضافة الأنيونات في الهلام بعناية، لأنها يمكن أن تؤدي إلى تخليق أنواع مختلفة من الكانكرينييت أو خليط من كانكرينييت و السوداليت، أو مرحلة وسيطة بين الهيكلين. يعتمد تكوين الزيوليت من نوع كانكرينييت أو سوداليت على تكافؤ وهندسة الأنيون [6].

### 3.2.II زيوليت كلينوبتيلوليت (Clinoptilolite)

مشتق من اليونانية ويعني "حجر الريش المائل" ويتميز بنسبة Si / Al عالية، وغالبية Na و K في المواقع القابلة للتبديل والاستقرار الحراري. يحتوي على هيكل شبيه بسيليكات الألومينا الكلاسيكي وبالتالي يُظهر مسامية كبيرة، لها خصائص رائعة مفيدة للمنتجات المخزنة بما في ذلك كمية كبيرة من الفراغات المسامية، ونشاط الجفاف، وسعة التبادل الأيوني، ومقاومة عالية لدرجات الحرارة القصوى،

ومستوى امتصاص مرتفع، وهيكل أساسية محايدة كيميائياً. علاوة على ذلك، فإن كلينوبتيلوليت هو الزيوليت الطبيعي الأكثر وفرة والذي يحدث في رواسب رسوبية كبيرة نسبياً بدرجة نقاء عالية في أجزاء كثيرة من العالم. يحدث في الصخور الرسوبية والصفائح ذات الشكل الاصطلاحي.

الصيغة الكيميائية لكلينوبتيلوليت هي:  $\text{Na}_6 (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30} 24\text{H}_2\text{O}$  وهو مادة زجاجية شبيهة باللؤلؤ وشفافة مع نسبة Si / Al (0.425/5.25) ودرجة الحموضة (1.5-11) وخشونة 3.5-4 ووزن كتلة 2.2، يمكن أن يكون عديم اللون والأبيض والوردي والأصفر والمحمر [7].



الشكل II.4: صورة لزيوليت كلينوبتيلوليت

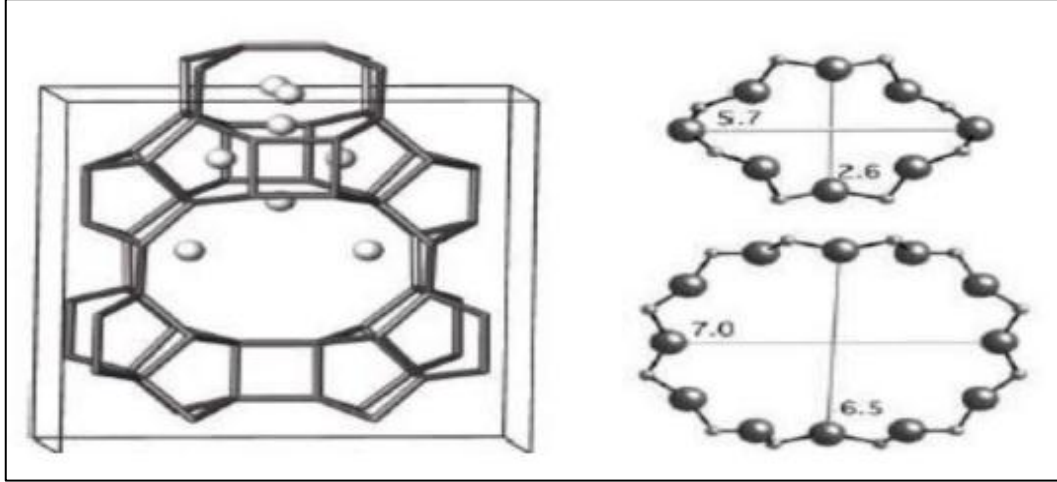
## 4.2.II زيوليت الموردينيت (Mordenite)

يتم استخدام الزيوليت من عائلة Mordenite (MOR) كعوامل فصل أو محفزات، المادة الطبيعية لها نسبة Si / Al من 5 وتحتوي على الصوديوم والكالسيوم، الصيغة العامة لـ MOR هي :



موردينيت (MOR) لديها شبكة مسامية ثنائية الأبعاد، يتكون من نوعين من المسام، المسام الكبيرة مع فتحة ببيضاوية مقاس 6.5x7 مترتبطة ببعضها البعض، مسام صغيرة بفتحة 2.6x5 (الشكل II.5). يمكن لغالبية الجزيئات العضوية اختراق المسام الكبيرة فقط، مما يحد من الشبكة المسامية لـ

MOR إلى بعد واحد، 28% من الحجم الإجمالي مسامي أي  $0.21\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  و  $0.11\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  للمسام الكبيرة [6].



الشكل II. 5: هيكل وأبعاد مسام الموردينت.

### 3.II الزيوليت الاصطناعي

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجأ العلماء إلى محاولة صنع زيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي. يوجد 150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمالا في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، وهناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة [8].

في عام 1948، أنتج ريتشارد بارير لأول مرة زيوليت صناعي لم يكن له نظير طبيعي. في نفس الوقت تقريبا، صنع ميلتون المواد الأولى التي لا تحتوي على نظير طبيعي مثل الزيوليت A. ولا يزال يتم اكتشاف الزيوليت الطبيعي الجديد، ويتم اختراع الزيوليت الاصطناعي الجديد في العديد من المختبرات في جميع أنحاء العالم [1].

ظهور الزيوليت الاصطناعي وفي نفس الوقت اكتشاف كميات كبيرة الأحواض الرسوبية التي سمحت باستخدامها في العديد من التطبيقات، الأول زيوليت اصطناعي يسمى (X. Y. A) سرعان ما وجد تطبيقات في مجالات مختلفة، الجدول التالي يعرض المراحل الرئيسية في تطوير الزيوليت الاصطناعي [8].

الجدول II. 2. المراحل الرئيسية في تطوير الزيوليت الاصطناعي [8].

1940-1930	عمل بارير (Barrer) في التركيب و الامتصاص
1954-1949	اكتشاف و توليف زيوليت A، X، Y (ميلتون Melton، بريك Brek)
1959.Union Carbide (Carbide)	تطبيقات في: تجفيف، الفصل، ألكانات ( يونيون كاربايد
1954	تسويق الزيوليت A، X، Y (يونيون كاربايد Union Carbide) الحفز: أزمرّة Y (يونيون كاربايد 1959.Union Carbide)، تكسير X (موبيل Mobil، 1962) التبادل الأيوني: زيوليت A ليحل محل الفوسفات في المنظفات (هنكل Henkel، 1974)
1969-1967	توليف الزيوليت (MFI.BEA) الغني بالسيليكا (موبيل Mobil). تطبيقات زيوليت MFI في عمليات انتقائية للشكل:
1980	- تحويل الميثانول إلى بنزين 1970 - إزالة الشمع 1981 - أزمرّة الزايلين 1974 تخليق ثانوي (توزيع، استبدال، متماثل)
1986-1982	تخليق ألومينو فوسفات، SAPO، MeAPO... إلخ (يونيون كاربايد Union Carbide) تطبيقات في:
1983	- إزالة شمع ايزو (SAPO11، chevron، 1997) - تحويل الميثانول إلى أوليفينات - تطبيق في هيدروكسيل الفينول (1986)
1992	توليف المنخل الجزيئية المسامية MCM41 (موبيل Mobil)
1998-1994	زيوليت نانوكريستاليني، تفرغ (كورما Corma)

تتميز الزيوليتات الاصطناعية بالعديد من المزايا مثل النقاوة العالية، حجم مسام موحد، وقدرات أفضل للتبادل الأيوني [9].

### 1.3.II تحويل الكاولين إلى زيوليت

يكون الكاولين أبيض أو رمادي أو ملون قليلاً. يعتبر الكاولين وطين الكاولين المعدني من المكونات الطبيعية للتربة ويوجد على نطاق واسع في الهواء المحيط على شكل غبار عائم. يتكون الكاولين بشكل أساسي من تكسير الفلسبار (فيلدسبار البوتاسيوم) و سيليكات الجرانيت والألمنيوم [6].

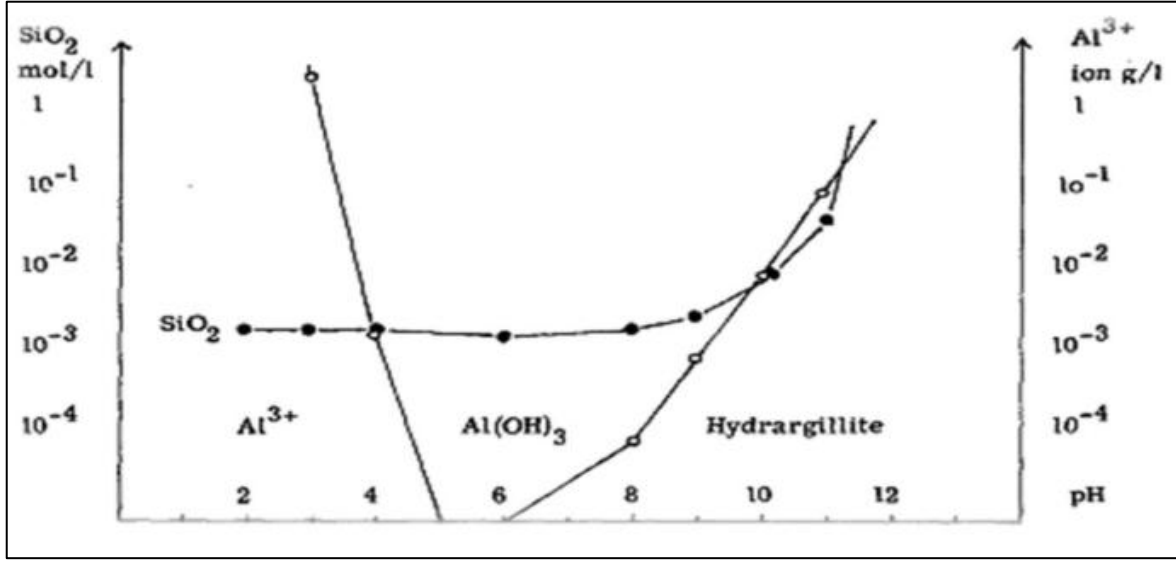
تم استخدام خام الكاولين مع نسبة  $Si/Al=1$  بشكل مفيد كمادة خام لتخليق زيوليت السيليكا الضعيفة. منذ زيادة استخدامات الزيوليت في العديد من فروع الصناعة، اكتسب إنتاج الزيوليت بالوسائل الاقتصادية أهمية كبيرة في علم المواد [6].

تم اختيار الكاولين لعدة أسباب: واسع الانتشار، يذوب بسرعة في الهيدروكسيدات، منتج غير مكلف، يتمتع باستقرار كيميائي عالٍ ومعامل تمدد منخفض. تم استخدام الكاولين لتصنيع الزيوليت من النوع A، X، Y، و عدة أنواع أخرى من الزيوليت [6].



الشكل 6.II: صورة لمظهر الكاولين

يبدأ التحول بتدمير الطين. تعتمد سرعة هذا التفاعل على تركيز أيونات OH و درجة الحرارة والسطح المحدد للبلورات. في وسط قلوي، يوجد السيليكون في شكل سيليكات  $SiO_4$  والألمنيوم موجود في شكل ألومينات أو  $Al(OH)_4$ . من المعروف أن المركب سداسي التناسق يكون أكثر استقراراً في الوسط الحمضي. يوضح الشكل التالي قابلية ذوبان السيليكون والألمنيوم كدالة في الرقم الهيدروجيني في وسط قلوي تكون القيم عالية جداً، لكن الثبات الديناميكي الحراري لمحلول يحتوي على الأيونات في الخليط منخفض جداً لدرجة أن ترسيب الطور الهلامي يحدث لتركيزات منخفضة بالفعل الشكل (7.II).

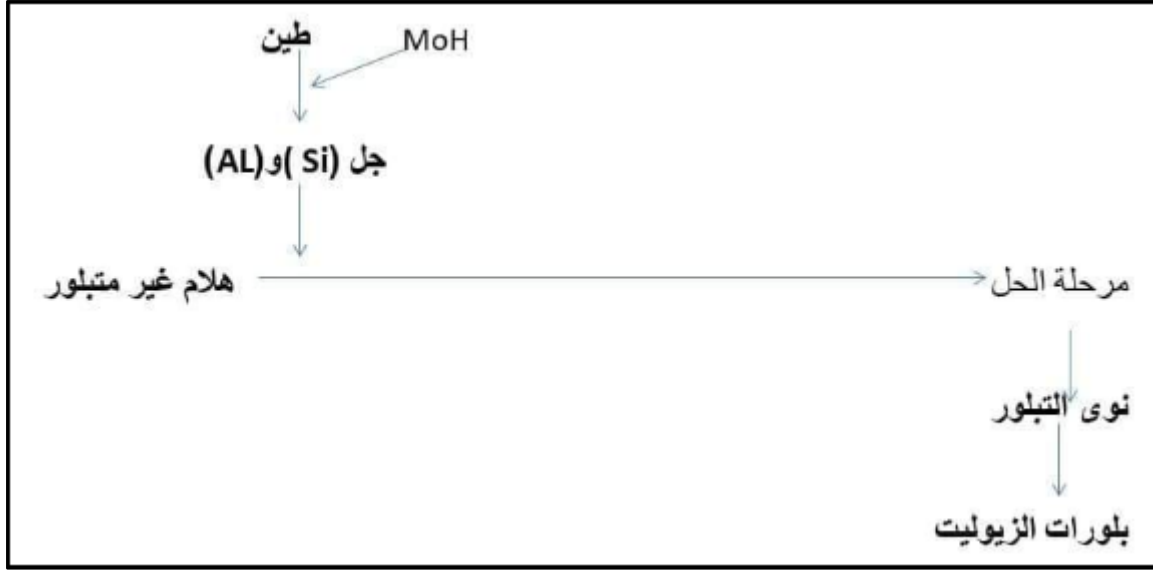


الشكل II.7: منحنى قابلية ذوبان السيليكا والألمنيوم كدالة في الرقم الهيدروجيني

لا يحدث المرور من الطور المائي إلى الطور البلوري حتى يتم استيفاء عدد معين من الشروط، وتتراكم المنتجات الذائبة عن طريق تكوين مادة هلامية. الجل عبارة عن تجميع معقد من 04 ) (Si،Al رباعي السطوح بدون هيكل ثابت وقابل للذوبان جزئياً، يتم الحفاظ عليها عند درجة حرارة عالية، وهي تتغير باستمرار بعض الأجزاء تذوب، والبعض الآخر ينظم نفسها بشكل مختلف.

يطلق الهلام في حالة توازن مع المرحلة المائية مع الترتيبات الجزيئية الأكثر استقراراً، والتي تكون قادرة على التفاعل مع بعضها البعض وتشكيل نوى التبلور الأولى. تمثل هذه النواة أصغر حجم ممكن من البلورة المستقرة. يتم تحديد تكوين النوى من خلال احتمال الاصطدام بين الجزيئات وعدم الاستقرار الشديد للتجمعات. بعد هذه المرحلة تنمو النواة عن طريق ترسيب الجزيئات على سطحها .

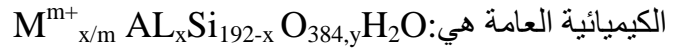
تقدم عملية تبلور الزيوليت نفسها بالطريقة الموضحة في الشكل (II.8).



الشكل II.8: خطوات تحويل الطين إلى زيوليت.

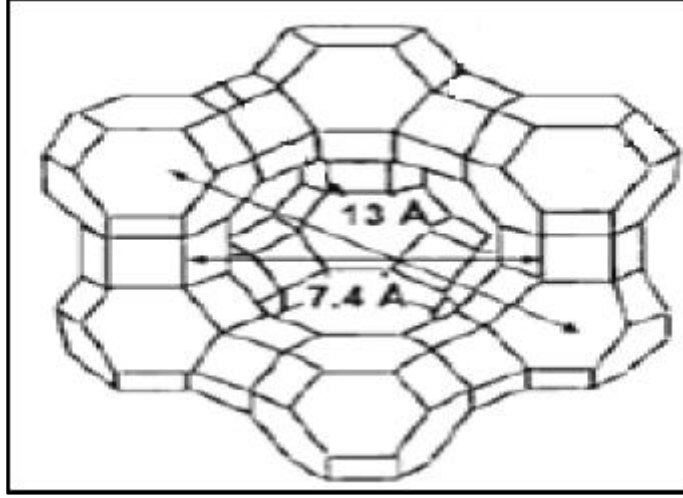
### II. 2.3 زيوليت الفوجازيت (Faujasite)

الفوجازيت (الكود الدولي FAU) هو زيوليت يتمتع باستقرار حراري جيد جداً، صيغته



إنه نادر جداً في حالته الطبيعية، ولكن تم تطوير العديد من الطرق الاصطناعية. تتراوح نسبة Si / Al للمواد التي تم الحصول عليها بين 1 و 2.7 (من Al 96/خلية إلى Al 50/خلية).

يتكون الفوجازيت من كومة من أقفاص B أو أقفاص سوداليت، بقطر داخلي يبلغ حوالي 6.6 و قطر فتحة نافذة الوصول  $2.2 \text{ \AA}$  ويتكون كل منها من 24 رباعي السطوح، مرتبطة ببعضها البعض بواسطة مناشير سداسية مزدوجة. تسمى DR 6 للحلقات المزدوجة الستة. تعطي أقفاص السوداليت مجمعة الهيكل المكعب النهائي لمواد الفوجازيت (الشكل II.8) يبلغ قطر الأقفاص العائمة أو القفص ألفا، القطر الداخلي  $13 \text{ \AA}$  و قطر الفتحة  $7.4 \text{ \AA}$  [6].



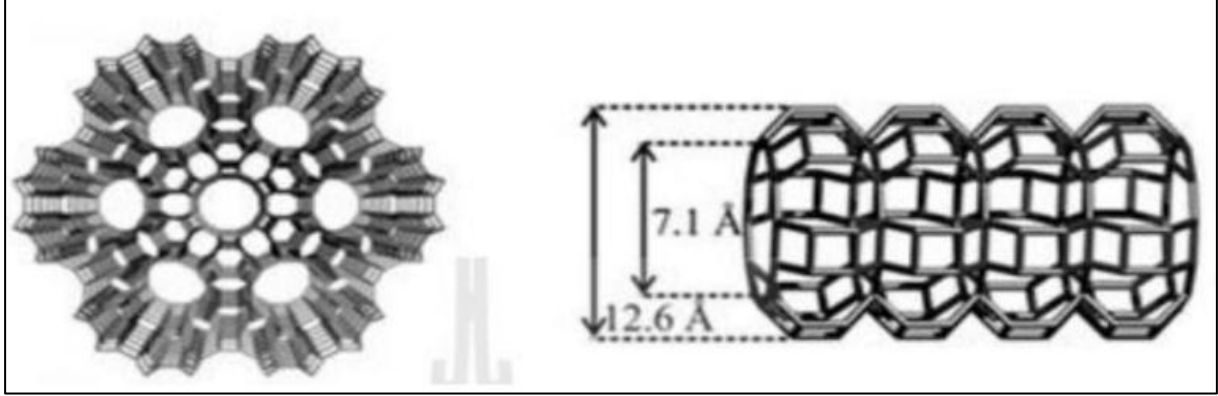
الشكل II.9: التركيب البلوري للفوجازيت.

الإطار الذي تم إنشاؤه بهذه الطريقة صارم للغاية ويحتوي على واحد من أكبر الأحجام المسامية بالنسبة للزيوليت بنسبة 48% من الحجم الكلي. تتكون وحدة الفوجازيت من 192 رباعي السطوح مكونة من ثمانية أقباص وثمانية أقباص ألفا [6].

### II.3.3 زيوليت LTL

التوليف الأول للزيوليت من نوع LTL يعود إلى عام 1958 بواسطة Breck و Acaraen. المادة المركبة عبارة عن مادة ثنائية النواة تحتوي على الصوديوم والبوتاسيوم بنسبة 3 Si / Al، تتشابه الشروط المستخدمة في تصنيع هذا الزيوليت مع تلك المستخدمة في حالة الزيوليت Y. يحتوي LTL على قنوات ذات أبعاد 7.1 Å x 7.1 Å منظمة في شكل سداسي [6].

يمكن التمييز في هذا الهيكل قنوات أخرى موازية للقنوات الأولى، ولكن أضيق. يمكن أن يتم الانتقال من قناة واسعة إلى أخرى أو بين نوعي القنوات عن طريق عبور النوافذ الثمانية. يتميز موقع الأنواع خارج الإطار، وهي عديدة نسبياً بشكل عام في المادة [6].

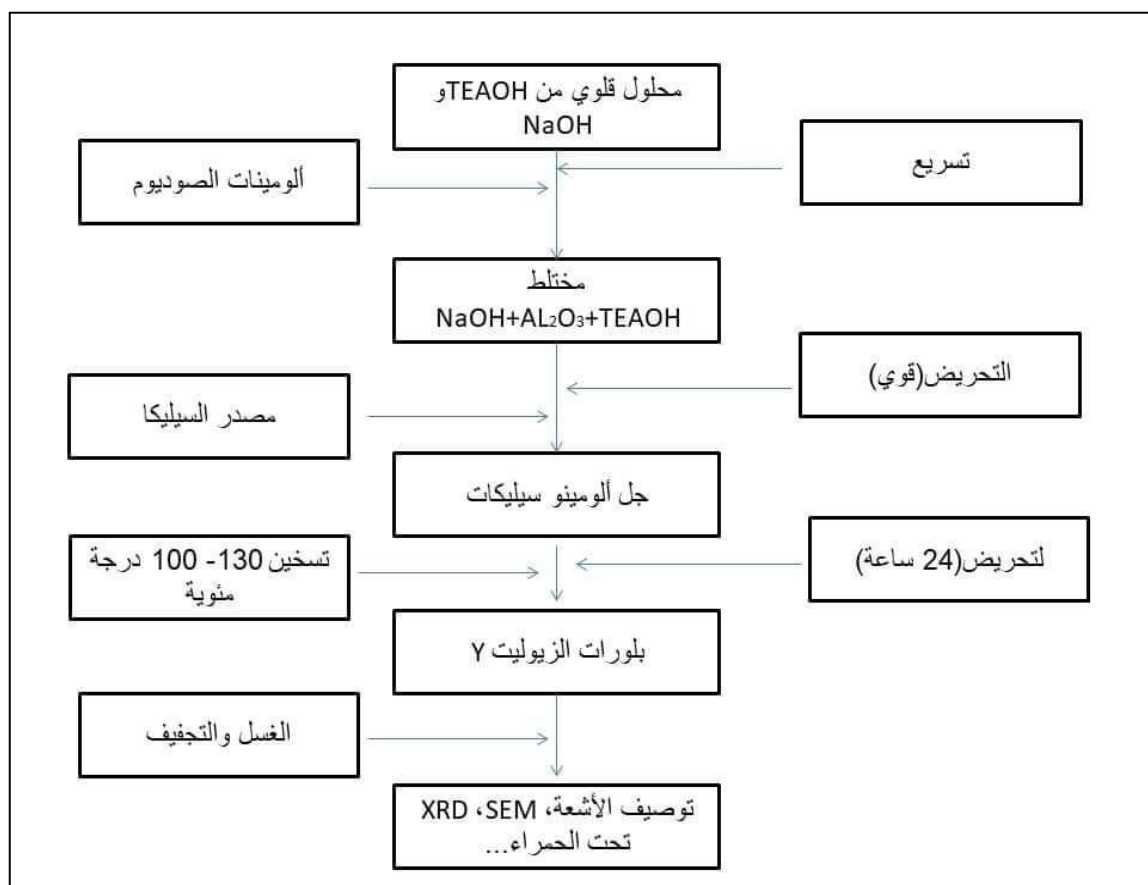


الشكل 10.II: هيكل زيوليت LTL وعرض جانبي للرتل لقناة رئيسية. [6]

### 4.3.II زيوليت Y

يتم تصنيع الزيوليت Y عن طريق التبلور الحراري المائي للجل الناتج عن ارتباط المحاليل القلوية المائية للسيليكا و الألومينا.

يعد اختيار الكواشف أمرًا ضروريًا لأن خلط المكونات يجب أن يؤدي إلى تكوين مادة هلامية وبشكل أكثر تحديدًا هيدروجل. يتم الاحتفاظ بدرجة حموضة الوسط عالية عن طريق إضافة قاعدة عالية في شكل هيدروكسيدات قلوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم. في ظل الظروف المائية الحرارية تكون درجة الحرارة قريبة من 100 درجة مئوية (هذه هي درجة الحرارة المثالية لتخليق الزيوليت Y)، والضغط قريب من ضغط تشبع بخار الماء. يمكن تصنيع الزيوليت Y مع وجود عامل هيكلية، والذي يفضل زيادة نسبة Si / Al لهذا الزيوليت. يتراوح الأخير بشكل عام من 3.4 إلى 5 اعتمادًا على طبيعة عامل البناء العضوي المستخدم [10].

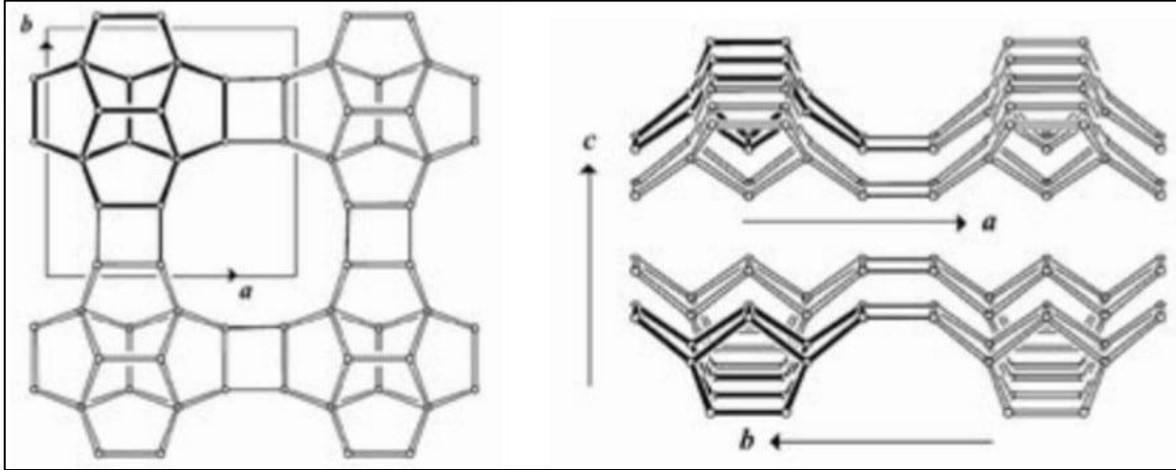


الشكل 11.11: مخطط لتخليق الزيوليت Y بالطريقة المباشرة [10].

### 5.3.II زيوليت بيتا BETA

تم تصنيع زيوليت بيتا لأول مرة في عام 1967، من هلام ألومينوسيليكات في وسط قاعدي (NaOH) وبوجود كاتيونات رباعي إيثيل الأمونيوم. في الوقت الحالي، لا يمكن تصنيع هذا الزيوليت في غياب عامل التركيب العضوي، ولكن تم العثور على مكافئته الطبيعية، تتم مصادفته أحياناً في الأدبيات تحت اسم Nu-2 وله أحد أكثر الأنظمة المسامية المفتوحة التي تمنحه خصائص خاصة للامتصاص الجيد بسبب الانتشار السهل للجزيئات الكبيرة مثل الجزيئات العضوية. تم إجراء دراسات حول الظروف التي تؤثر على تخليق هذا الزيوليت مثل طبيعة عامل البناء، وتأثير عامل التمدن أثناء التخليق، بالإضافة إلى وجود أو غياب أيون الفلوريد في وسط التصنيع أو حتى طبيعة مصادر السيليكون والألمنيوم.

يكشف وجود القمم الدقيقة والعريضة في حيود الأشعة السينية للزيوليت بيتا عن وجود تباينات بين العديد من الأشكال الهيكلية المتعددة. تم تحديد بنية بيتا الزيوليت وتم اقتراح عدة أشكال افتراضية تحتوي جميعها على نظام ثلاثي الأبعاد (3D) لقنوات 12 رباعي السطوح (Td) [10].

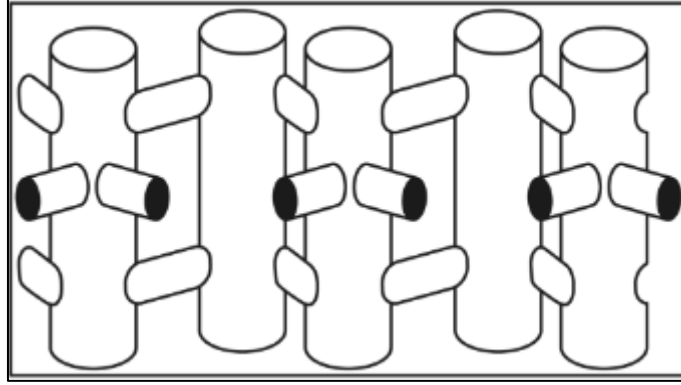


الشكل II.12: هيكل الزيوليت بيتا

### 6.3.II زيوليت ZSM-5

طور الزيوليت ZSM-5 بواسطة Mobil في أوائل السبعينات. تم تحديد "H-ZSM-5" لأنه يشير إلى شكل التبادل الهيدروجيني (البروتون "H"). "ZSM"، يشاع في هذه الأحرف أنها الأحرف الأولى من ألقاب العلماء الثلاثة الذين قاموا بإنشاء مادة الإطار، أو الزيوليت المركب بواسطة "Mobil"، "5" لأنها كانت المحاولة الخامسة التي نجحت، وفقا للمصادفة في كثير من الأحيان طبيعة تخليق الزيوليت [11].

له بنية قناة متقاطعة ثنائية الأبعاد. المجموعة الأولى من القنوات مستقيمة وبيضاوية في المقطع العرضي. المجموعات الثانية في القنوات تتقاطع مع القنوات المستقيمة بزوايا قائمة، في نمط متعرج وتكون دائرية في المقطع العرضي. يسمح هيكل المسام الفريد ثنائي الأبعاد للجزء بالانتقال من نقطة واحدة في المحفز إلى أي مكان آخر في الجسم.



الشكل 13.I: تمثيل تخطيطي للزيوليت ZSM-5 [12].

يمكن وصف الطريقة الحرارية المائية المعدلة لتخليق ZSM-5 على النحو التالي: الكمية المائية من  $Al_2O_3$  (0.0018 مول)، 0.075 مول من NaOH ، كمية مائية 0.030 مول من  $H_2SO_4$  (96)٪. تم خلط 4 جم من (Ethane-1.2-diylldinitrilo) حمض رباعي الخليك و 25 مل من  $SiO_2$  ، 30٪ بالوزن (0.15 مول) وتم خلطها لمدة 30 دقيقة. يجب أن يكون الرقم الهيدروجيني في النطاق 11-12 حتى تكوين هلام الزيوليت. يوضع الجل المرشح في فرن عند -95 درجة مئوية لمدة أسبوع. بعد أسبوع من التسخين، يرشح المنتج بالجاذبية ويشطف بالماء حتى يصبح الرقم الهيدروجيني حوالي 8 ويجفف في الهواء. للتخلص من المركبات العضوية وتكوين الزيوليت، تم تحميص المسحوق تحت 800 درجة مئوية لمدة ساعتين بمعدل 10 درجات مئوية / دقيقة. تم الحصول على طيف حيود مسحوق الأشعة السينية باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية D8 Advance Bruker عن طريق المسح الضوئي من  $10^\circ$  إلى  $50^\circ$ . تم الحصول على أطياف FT IR باستخدام مطياف SHIMADZU 8400 s في نطاق 400-4000 سم [13].

### 7.3.II الزيوليت P

في دراسة أجراها فادابالي وآخرون في جنوب أفريقيا، تم تحويل المخلفات الصلبة الناتجة عن المعالجة الفعالة لتصريف المناجم الحمضي باستخدام الرماد المتطاير للفحم بنجاح إلى زيوليت P- تحت ظروف المعالجة الحرارية المائية المعتدلة. أظهر الفحص المجهر الإلكتروني أن منتج الزيوليت P- كان شديد التبلور. للمنتج قدرة عالية على التبادل الأيوني (178.7 ميكرو لتر / 100 جم) ومساحة السطح (69.1 مجم) وله تطبيقات محتملة في معالجة مياه الصرف الصحي. تم اختبار

الزيوليت P - لإمكانية إزالة التلوث من مياه المناجم المحايدة، لكنها تباينت باختلاف الملوثات. أظهر الزيوليت المركب P - كفاءة عالية في إزالة كاتيونات المعادن الثقيلة، مثل الألمنيوم والحديد والمنغنيز والزنك والنحاس والنيكل من مياه المناجم الملوثة، حتى مع الاستخدام المتكرر. بالنسبة للبيوتاسيوم والكالسيوم و السترونشيوم والباريوم، كانت الإزالة فعالة فقط في العلاج الأول وانخفضت بسرعة مع العلاجات اللاحقة، لوحظ إطلاق مستمر للصوديوم أثناء تجارب إزالة التلوث، والذي انخفض مع المعالجات اللاحقة، مما يؤكد أن الصوديوم هو الكاتيون الرئيسي القابل للتبديل الموجود في منتج الزيوليت-P.

#### المواد وطرق تحضير العينة:

تم تحضير العينة من طرف الباحثين وفق البروتوكول التالي:

جمع الرماد المتطاير الطازج من محطة طاقة في مقاطعة مبومالانجا بجنوب إفريقيا من المرسبات وتخزينه في دلاء بولي إيثيلين (HDPE) بعيداً عن أشعة الشمس المباشرة .

تم الحصول على تصريف منجم الحمض من أحد المناجم الفحم في مقاطعة مبومالانجا وتخزينها في حاويات HDPE محكمة الغلق. تم تبريد جميع عينات تصريف المناجم الحمضية عند 4 درجة مئوية. تم إنتاج المخلفات الصلبة من معالجة تصريف المناجم الحمضية مع الرماد المتطاير عند نسبة كتلة الرماد المتطاير لتصريف المنجم الحمضي 3:1. تم قياس الحجم المطلوب لتصريف المنجم الحمضي في دورق وتم تسجيل درجة الحموضة والتوصيل الكهربائي في درجة الحرارة المحيطة. تم خلط حجم محدد مسبقاً لتصريف المناجم الحمضي مع كتلة محددة مسبقاً من الرماد ويقلب الخليط بعد ذلك بمحرك علوي. تم قياس الأس الهيدروجيني والتوصيل الكهربائي لخليط التفاعل على فترات منتظمة، وبمجرد أن وصل المحلول إلى درجة حموضة متعادلة تم إيقاف التفاعل، وبقيت بعض القلوية في الرماد المتطاير متاحة لمزيد من التعادل. تم قياس الأس الهيدروجيني والتوصيل الكهربائي باستخدام مسبار درجة الحرارة / HANNA HI 91301 / pH / EC / TDS المحمول. قبل القياسات، تمت معايرة المسبار باستخدام محاليل عازلة pH4 و pH7، وتم التأكد من دقة القياسات باستخدام محلول عازل pH10. تم إجراء معايرة التوصيل الكهربائي باستخدام محلول قياسي للتوصيل 12.88 مللي ثانية / سم. ثم يرشح خليط التفاعل بغشاء مسامي 0.45 ميكرو متر. يتم تخزين المادة

المرشحة في الثلاجة عند 4 درجة مئوية حتى التحليل. ثم يتم تجفيف المتبقي الصلب المستعادة من فرن عند 100 درجة مئوية لمدة 12 ساعة. ويتم تخزين البقايا الصلبة المجففة في حاوية HDPE محكمة الإغلاق.

أظهرت تحليلات SEM و CEC و BET أن منتج الزيوليت P- المُصنَّع كان متبلورًا، وله نسبة عالية من قدرة التبادل الكاتيوني ومساحة سطح مُحسَّنة مقارنةً بمادة خام التغذية. أشارت النتائج إلى أن تحويل المادة الأولية الصلبة إلى زيوليت P- أدى إلى الاستفادة من رماد متطاير من الفحم، وممتاز عالي السعة يمكن استخدامه لاحقاً في المعالجة البيئية لمياه المناجم [14].

[1] موقع انترنت، شركة شاندونغ صن هاي رايزنج للتجارة المحدودة، أنواع الزيوليت

<http://m.syxheatexchangers.com/info/types-of-zeolite-43368138.html>.

في 2022/05/27 على الساعة 15:00

[2] J. R. Ugal , K. H. Hassan and I.H. Ali,(2010), Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, University of Bahrain. Production and hosting by Elsevier B.V, Vol. 9 , 1-8.

[3] E.Alver, A. Ü. Metin,(2012), Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, Chemical Engineering Journal, 200–202 ,59–67 .

[4] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J, (2007), Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, John Wiley et Sons (Asia), 2-3.

[5] Köktürk, U,(1995), Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Köse ve Kail (eds), 21-22 Nisan, DEU Üni., İzmir.

[6] BOUZIT NAWEL,( 2016), Elaboration de la Zéolithe Cancrinite à partir d'un Gel Amorphe: Application à l'Adsorption du Cadmium, MEMOIRE de MAGISTER, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE, Soutenu le(11/02/2016).

[7] Eroglu, N. ,(2014), A review: Insecticidal potential of Zeolite (Clinoptilolite), toxicity ratings and general properties of Turkish Zeolites. In *11th International Working Conference on Stored Product Protection* (pp. 755-767).

- [8] M. Guisnet et F. R. Ribeiro ,(2006), LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE,édition EDP Sciences, 1 – 52.
- [9] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen ,(2007), Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, John Wiley et Sons (Asia),2007,2-3.
- [10] Boudia,Abdelkader, (2009), Synthèse et caractérisation des zéolithe à large pores(zéolithes Y et beta), MEMOIRE DE MAGISTER, Université D'ORAN.
- [11] Rhodes, C.J. “Energy Balance”: <http://ergobalance.blogspot.com>
- [12] Rhodes, C. J. (2010). Properties and applications of zeolites. *Science progress*, 93(3), 223-284.
- [13] Mya, O. B., Bitu, M., Louafi, I., & Djouadi, A ,(2018), Esterification process catalyzed by ZSM-5 zeolite synthesized via modified hydrothermal method. *MethodsX*, 5, 277-282.
- [14] Vadapalli, V. R., Gitari, W. M., Ellendt, A., Petrik, L. F., & Balfour, G. ,(2010), Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilisation in mine-water remediation. *South African Journal of Science*, 106(5), 1-7.

الفصل الثالث

استعمالات

الزيوليت

**1.III تمهيد**

يحتوي الزيوليت على بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية والتميزة للامتصاص أو التبادل الايوني التي تجعلها مفيدة للغاية في مجموعة متنوعة من التطبيقات، بما في ذلك الزراعة، البيئة، البناء، والعمليات الصناعية والطب... إلخ. تكمن أهميتها في انها صديقة للبيئة وغير مكلفة وتلخص استعمالات الزيوليت الموضحة في المجالات الآتية:

**2.III استعمال الزيوليت في الزراعة**

يستعمل الزيوليت في عدة مجالات منها الأسمدة وتربية الحيوانات:

**1.2.III كأسمدة لتخصيب التربة**

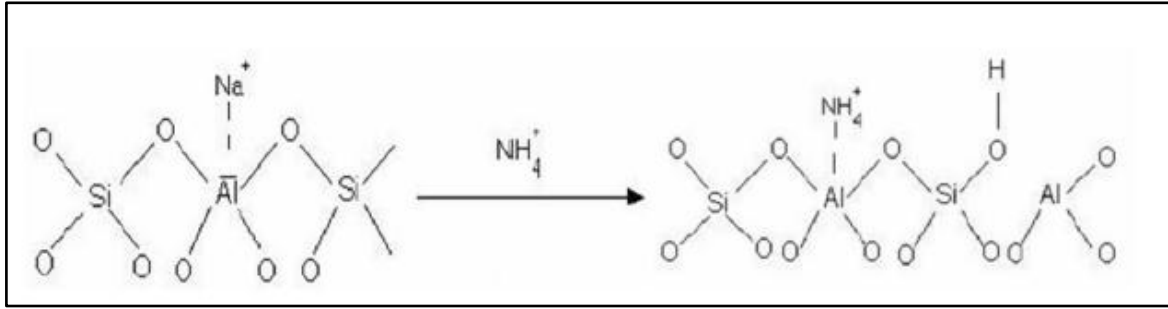
تتمثل المزايا الرئيسية لاستخدام مادة الزيوليت من نوع كلينوبتيلوليت المضافة إلى الأسمدة في التأثير المفيد للاحتفاظ بالمغذيات في التربة، يتم إطلاق المغذيات تدريجياً ليس فقط في السنة الأولى من فترة الغطاء النباتي ولكن أيضاً في السنة الثانية أو السنوات التالية. يسمح هذا باستخدام جرعات أصغر من الأسمدة، والتي ترتبط بتخفيض تكلفة إنتاج المحاصيل، فهي لا تؤثر فقط على حجم المحصول بل تؤثر على جودته. ومن أهم العناصر الغذائية الضرورية للنمو السليم وتطور النباتات هي النيتروجين و البوتاسيوم و الكالسيوم والمغنيسيوم [1].

إن إضافة الزيوليت إلى السماد له تأثير كبير على محتوى الأشكال التمثيلية للنيتروجين في التربة، وخاصة في التربة الخفيفة والرملية، لأن التربة لا تمتص النترات، فيتم غسلها من التربة. شكل النيتروجين الذي يستغرق وقتاً أطول للترشيح من التربة هو الاميد، والسماد الذي يحتوي على نسبة عالية من النترات على شكل أميد هو اليوريا (حوالي 46% من حيث الوزن) والتي تستخدم في إنتاج الأسمدة المعدنية لعدة أسباب:

أولاً- تمتص النباتات نيتروجين اليوريا تدريجياً.

ثانياً- يؤدي استخدام أشكال الأمونيوم إلى تطوير نظام الجذر بالإضافة إلى دعم تنزيل عناصر الفوسفور والكبريت والبورون التي تحفز النمو الطبيعي للنباتات وتطورها [1].

يتكون إنتاج السماد من تسخين الزيوليت إلى 400 درجة مئوية، خلال هذه العملية يتم استبدال الماء الموجود في حواجز بخار الزيوليت باليوريا. يحتوي هذا النوع من السماد حوالي 17% بالوزن من النيتروجين، اليوريا التي يتم إغلاقها على أنبوب زيوليت، تأخذ تحولاً بطيئاً إلى أيونات الأمونيوم. نتيجة لذلك، يتم تسليم النيتروجين ببطء إلى النباتات ويبقى لفترة أطول في التربة السطحية [1].



الشكل.III.1: مخطط التبادل الايوني لأيون الأمونيوم للصوديوم

هناك ميزة أخرى للزيوليت وهي قدرتها على الترطيب وإعادة الترطيب والتي قد يكون لها تأثير كبير على الحفاظ على التوازن المائي المناسب في التربة و منع الجفاف بسبب المسامية العالية. يمكن للزيوليت تخزين كميات كبيرة من المياه، وهذا مهم بشكل خاص أثناء أحداث عجز المياه مما يساهم الجفاف بشكل كبير في تقليل إنتاج المحاصيل [1]. استخدام الزيوليت في فترات الجفاف له تأثير معنوي على محصول الزيت العطري للنعناع الطبي [2].

### III.2.2 استعمال الزيوليت في تربية الحيوانات و المائيات

#### ❖ مجال تربية الأسماك

تزداد نسبة النشادر في أحواض تربية الأسماك مما يسبب أمراضاً للأسماك منها التهاب الخياشيم، إعاقة النمو، تخريب الدماغ و العقم ثم الموت. وقد تبين أنّ الزيوليت خصوصاً من نوع كلينوبتيلوليت ينزع حوالي 98% من النشادر وذلك بتمرير المياه على أنابيب محشوة بالزيوليت، كما يتم فرش أرض الحوض بالزيوليت، كما يتم نزع أيونات الكالسيوم الناتجة من تبادل الأيونات الموجبة [3].

### ❖ تغذية الحيوانات

لقد دخل الزيوليت حديثاً في مجال تغذية الحيوانات، حيث أجريت العديد من التجارب الناجحة منذ عام 1965 م في اليابان لاستعماله كملحق لتغذية الدواجن والمواشي.

أدت تغذية الحيوانات بالزيوليت إلى تحسين نوعية اللحم وزيادة كمية البيض وزيادة كميات الحليب. أيضاً، هذه التغذية قلصت من الإسهال وأمراض عسر الهضم لدى الحيوانات. وثبت أن الحيوانات يزداد وزنها بنسبة 20% عن الحيوانات التي لا يدخل في تغذيتها معدن الزيوليت. كذلك إن إضافة الزيوليت إلى غذاء الحيوانات يخفض من معدل الوفيات حيث يقبها من إصابة القرحة المعدية وتضخم القلب، كما يوفر من قيمة الأدوية التي قد تستخدم في مثل هذه الحالات [3].

الدواجن التي تتغذى على الزيوليت يكثر بيضها ويكون هذا البيض ذا قشرة قاسية. كما تبين أن تغذية العجول و الأبقار الحوامل و الأغنام والماعز بالزيوليت يعطيها المناعة الأكيدة ضد النشادر. وعلاوة على ذلك فقد نقصت من كمية الأعلاف المستهلكة، كما وجد أن براز الحيوانات المتغذية على الزيوليت أقل رائحة نتيجة امتصاص الأمونيا من الفضلات والبقايا [3].

### III.3 استعمال الزيوليت في الطب

يشمل الزيوليت مجموعة واسعة من التطبيقات الطبية الحيوية، على سبيل المثال، استخدامها كعوامل مساعدة مضادة للأورام، عوامل مضادة للجراثيم، عوامل تباين التصوير بالرنين المغناطيسي، توظيفها في الدراسات حول تكوين العظام، تطور مرض الزهايمر، توصيل الأدوية، تطبيقات طب الأسنان، و إنتاج الأوكسجين.

#### III.3.1 استعمال الزيوليت في تكوين العظام

يعتبر تكاثر الخلايا العظمية وتمايزها من العوامل المهمة التي يجب أخذها بعين الاعتبار أثناء تحقيقات تجديد العظام في الغرسات. يمكن استخدام بلورات الزيوليت كغرسات لأن هياكلها المجهرية ثلاثية الأبعاد تشكل شبكة كبيرة من المسام تحت نانومتر، وتحولها طوبوغرافياها الخاصة إلى مادة مناسبة لربط خلايا العظام وتكاثرها وتمدها. تم اقتراح تطبيق مركب جديد يحتوي على زيوليت هيدروكسيباتيت (هو مادة فائقة للماء ويزيل طلاء الزيوليت لعدم تطابق معامل المرونة بين الغلاف

والعظام) مطلي بالفولاذ المقاوم للصدأ وسبائك التيتانيوم، لذلك قد يكون من المفيد التعافي بشكل أسرع بعد الجراحة [4].

نظرًا لقدرة الزيوليت A على تحفيز تكوين العظام، يمتلك مزايا علاجية للأفراد الذين يعانون من هشاشة العظام. تم الكشف عن انقسام كبير في التكاثر و التمايز وتوليد عامل النمو (TGFh) عن طريق تطبيق الزيوليت A على الخلايا العادية و البالغة. بالإضافة إلى ذلك ارتفاع تخليق الحمض النووي في هذه الخلايا اعتمادًا على الجرعة المطبقة من الزيوليت A، الذي يعمل على زيادة افراز أوستيوكالسين(بروتين الأكثر وفرة في العظام) ونشاط إنزيم الفوسفاتيز القلوي.

### III.2.3 استعمال الزيوليت في الغسيل الكلوي

يتمثل أحد التحديات الكبيرة في تحسين نظام غسيل الكلى القابل للحمل والقابل للتجديد في التخلص من الأمونيا. تمتلك بعض الزيوليت بما في ذلك كلينوبتيلوليت، والنوع F، والنوع W إمكانية ممتازة لتطبيق غسيل الكلى في أنظمة التبادل الأيوني للأمونيا. يمكن التحكم في هذه الأنظمة عن طريق غسل العمود بمحلول كلوريد الصوديوم 2 بعد كل عملية تبادل أيوني. بالإضافة إلى ذلك، المرضى الذين يخضعون لغسيل الكلى المصابين بفشل كلوي مزمن، تم اقتراح قدرة الزيوليت (FAU13 × و FERCP914C) على تقليل إنتاج ROS (أنواع الأكسجين التفاعلية) في الدوائر خارج الجسم مثل مكملات مضادات الأكسدة (أي فيتامين E) مما يؤدي إلى انخفاض معدل الوفيات [4].

### III.3.3 استعمال الزيوليت في التصوير بالرنين المغناطيسي

يتم التعرف على التصوير بالرنين المغناطيسي بطريقة تنتج فيها صورة للأنسجة المستهدفة في الجسم عن طريق اكتشاف إعادة توجيه الدوران النووي في مجال مغناطيسي مطبق. لقد أثبتت جميع المواد المسامية بحجم النانو إمكانية استخدامها كعوامل تباين للتصوير بالرنين المغناطيسي، تشمل الزيوليت معادن عالية الدوران قادرة على الارتباط بجزيئات الماء مما يؤدي إلى إنتاج أوقات استرخاء دوران أسرع للبروتون. إلى جانب ذلك، فإن تراكم الزيوليت في أهداف محددة أمر مرغوب فيه لتطبيق التصوير بالرنين المغناطيسي، وهو أمر ممكن إما عن طريق إضافة أجزاء معينة بيولوجيًا إلى سطح الزيوليت عن طريق عملية تكثيف تراكوكسيسيلان أو تفعيل الزيوليت عن طريق نواقل

الاستهداف الجزيئي، مثل الأبتاميرات والبيبتيدات التي تمتلك نسبة عالية من تقارب ارتباط محدد لمستقبلات سطح الخلية[4].

على الرغم من أن أيونات الجادولينيوم ( $Gd^{3+}$ ) تعتبر عوامل تباين مناسبة للتصوير بالرنين المغناطيسي، إلا أنه لا يمكن إعطاؤها مباشرة بسبب سميتها الجوهرية. ومع ذلك، تم فحص زيوليت المحمل بـ  $Gd^{3+}$  كعوامل تباين في التصوير بالرنين المغناطيسي للتطبيق في الجهاز الهضمي. إن مواد الزيوليت من نوع FAU هي ناقلات مثالية لأيونات  $Gd^{3+}$  نظرًا لقدرتها على التبادل الأيوني. بعد العديد من تقييمات السلامة والفعالية، تم التحقق من الجسيمات الدقيقة  $Gd^{3+}$  المحملة بالزيوليت NaY كعامل تباين عن طريق الفم بناءً على الأبحاث السريرية متعددة المراكز في المرحلة الثانية / الثالثة، استنتج أن الأشكال الفموية من الجادوليت فعالة إلى حد كبير وجيدة التحمل، وعوامل تباين معدية معوية يمكن استخدامها في تطبيقات التصوير بالرنين المغناطيسي السريرية. يشار إلى أنه لم يُلاحظ وجود مادة الجادولينيوم في عينات البول أو الدم، ولم تُذكر آثار جانبية ملحوظة وفقًا لتقارير التجارب السريرية[4].

في الآونة الأخيرة، تم الإبلاغ عن تطبيق  $Gd^{3+}$  المحمل NaY NPs كعامل تباين للتصوير بالرنين المغناطيسي. تمتلك NaY NPs المحملة بـ  $Gd^{3+}$  استرخاء أعلى مرغوب فيه مقارنة بالزيوليت بحجم ميكرومتر. نظرًا لأن معدل تبادل المياه الأكثر كفاءة عبر المسام يؤدي إلى زيادة استرخاء المواد المسامية، فإن مركبات الزيوليت النانوية ذات التجاويف الكبيرة مطلوبة للاستخدام كعوامل تباين في التصوير بالرنين المغناطيسي[4].

### III.4.3 استعمال الزيوليت في علاج الأورام

في الآونة الأخيرة، تم اعتبار الزيوليت الطبيعي كلينوبتيلوليت كعامل مساعد مفيد في علاج السرطان، و تقليل حجم الورم، وتعزيز وقت البقاء على قيد الحياة. تحسين الصحة العامة أثناء تناول الكليوبتيلوليت الطبيعي عن طريق الفم للفئران والكلاب المصابة بأنواع مختلفة من الأورام. استنادًا إلى الدراسات المخبرية، يثير المسحوق الناعم من كلينوبتيلوليت التعبير عن البروتينات المثبطة للورم p27KIP1 و p21WAF1/CIP1. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يثبط بروتين كيناز ب (c-Akt) وبالتالي يمنع نمو الخلايا السرطانية. إن نتائج الدراسات التي أجريت في الجسم الحي على زيوليت TMA الذي يتم تناوله عن طريق الفم للفئران والكلاب والدراسات المخبرية لتأثيره على زراعة الأنسجة،

التي أجرتها مجموعة بحثية أخرى، تؤيد النتائج التي تم الحصول عليها من أجل زيوليت كلينوبتيلوليت. يؤدي إعطاء زيوليت TMA المنشط لمرضى السرطان والسكري إلى تقليل الإجهاد التأكسدي المرتبط بتحسين الصحة العامة [4].

### III.3.5 استعمال الزيوليت في طب الأسنان

تم تحقيق التطبيق السني لبوليمر الزيوليت لأغراض تقويم الأسنان باستخدام عوامل غير عضوية، مثل الزيوليت NPs، على سبيل المثال، الفضة في تجويف الفم على مدى فترة طويلة. نظرًا للتأثيرات طويلة الأمد للزيوليت في بيئة الفم، حتى في حالة التلامس الطويل مع اللعاب، فقد تم التعرف عليها على أنها منصة توصيل أكثر فاعلية للعوامل المضادة للميكروبات. أيضا تم إجراء إدراج الزيوليت في مكونات مركب الأسنان الأسمنتية، ونتيجة لذلك، زاد الزيوليت من مقاومة المادة المركبة ضد البيئات الحمضية التي تولدها أنسجة الأسنان الملتهبة وكذلك ضد تمدد الركام القلوي الناتج عن المعالجة الحرارية بالنسبة لحشوات نهاية الجذر [4].

### III.3.6 استعمال الزيوليت في علاج مرض الزهايمر

مرض الزهايمر (AD) هو اضطراب تنكسي عصبي يتقدم بمعدل انتشار تقريبي يبلغ 5 ملايين مريض جديد سنويًا. في عام 1983، تم تسليم تركيزات مختلفة من جزيئات السيليكا الدقيقة (10 نانومتر) والخشنة (أقل من 5 ميكرون) إلى أدمغة الفئران والجرذان باستخدام طرق مختلفة للإعطاء، ف لوحظت ردود فعل الدماغ لوجود السيليكا عن طريق الفحص المجهرى الضوئي والإلكتروني حتى عام واحد بعد الحقن. أدى الحقن داخل المخ لمواد السيليكا في الجرذان إلى استجابة النهائية سامة عصبية، بينما لم تسبب آفات مشابهة لتلك التي تميز مرض الزهايمر [4].

تم اكتشاف بروتين الفيبرينوجين مؤخرًا في دماغ مرضى الزهايمر والذي يمكن أن يكون بسبب ضعف الحاجز الدموي الدماغي (BBB) الذي يحدث نتيجة لمرض الزهايمر. يلعب الفيبرينوجين كبروتين سكري في البلازما القابل للذوبان أدوارًا مهمة في تخثر الدم، التجلط والالتهاب. فيما يتعلق بالمسببات الجديدة لتطور مرض الزهايمر، فقد تم افتراض استهداف تفاعل الفيبرينوجين  $A\beta$  على أنه نهج علاجي عملي للوقاية من الزهايمر، قام العلماء بدراسة البلورات النانوية الزيوليت من نوع EMT التي يمكن أن ترتبط بجزيئات الفيبرينوجين الملامسة لبروتينات  $A\beta$ . قام الزيوليت EMT

بقمع تفاعل الفيبرينوجين  $AB$  مع الجلطات غير الطبيعية. و أظهرت الجسيمات النانوية للزيوليت NPs الخالية من القوالب، مزايا كونها غير سامة ومقبولة حيويًا في الوسائط الفسيولوجية، من خلال استخدام كل من  $AB(1-42)$  و  $AB(25-3)$  للتفاعل مع الفيبرينوجين [4].

تم تطبيق مادة الزيوليت النانوية ليس فقط في علاج مرض الزهايمر ولكن أيضًا في تطوير أدوات التشخيص وأجهزة الاستشعار الحيوية لمرض الزهايمر [4].

### III.7.3 استعمال الزيوليت في نقل الأدوية

تشير نتائج التجارب الناجحة على زيوليت على نطاق نانو إلى قابليتها للتطبيق على مجموعة واسعة من التطبيقات في أنظمة توصيل الأدوية. بالإضافة إلى ذلك، أظهر تفاعل كلينوبتيلوليت الطبيعي المنقى والمعدّل مع الميترونيدازول (مضاد حيوي يعمل على محاربة البكتيريا) والسلفا ميثوكسازول (مضاد حيوي) أن الجزيئات العضوية لم تظهر تدهورًا بعد ملامستها لمنتجات الزيوليت المختلفة عند أي مستويات من الأس الهيدروجيني مما يشير إلى ميزته الواعدة لتطبيقات توصيل الدواء [4].

تم تصنيف تطبيقات الجسيمات النانوية NPs المختلفة التي تحتوي على الزيوليت في أنظمة توصيل الأدوية في الجدول III.1 بترتيب زمني. تركز الدراسات المبكرة فقط على الإعطاء عن طريق الفم لنوعين من NPs الزيوليت لتقييم قدرتها على الإطلاق المستدام والتوصيل المحسن لسيكلوفوسفاميد (دواء مضاد للسرطان) وفينبيندازول (دواء يستخدم ضد الطفيليات المعوية) على التوالي. توضح الدراسات الأخرى كفاءة العديد من زيوليت NPs لتوصيل الأدوية المختلفة في المختبر. بسبب المزايا الواضحة للزيوليت، تم تعزيز التوافر البيولوجي للأدوية حتى في مسار الجهاز الهضمي، فإن تطبيقها في التوصيل الفموي للأدوية التي تستهدف سرطان المعدة والديان المعوية هو احتمال في المستقبل المنظور [4].

الجدول III.1: تطبيق الجسيمات النانوية المختلفة التي تحتوي على الزيوليت في أنظمة توصيل الأدوية [4].

مزايا	تطبيقات البيولوجية	نوع الدراسة	المواد المخدرة المحملة	جزء من الأحجام (nm)	نوع الجسيمات النانوية
تركيز المداومة المستمرة للسيكلوفوسفاميد تعاطي عن طريق الفم	علاج الورم	في الجسم الحي	سيكلوفوسفاميد	N.A	زيوليت Cu-X
الافراج البطيء الفعال	مضاد طفيلي (الديدان المعوية)	في الجسم الحي	فينبيندازول	2Mm	زيوليت y
العلاج المستمر	علاج حب الشباب	في المخبر	Zn+2 الاريثروميسين	N.A	صخرة الزيوليت
تحضير بسيط، تجنب تكتل جسيمات اوكسيد الحديد الاسود النانوية الى حد كبير	العلاج الكيميائي	في المخبر	دوكسوروبيسين	20 إلى 60 nm	زيوليت FAU المغناطيسي
معدل تسليم سريع للايوبروفين	الم، حمى، التهاب	في المخبر	ايوبروفين	0.4–0.6 μm	الزيوليت Y
انخفاض مخاطر الاثار السلبية لل NSAIDs عن طريق الفم	امراض التهاب الجهاز الهضمي	في المخبر	كيتوبروفين	4.5 μm	خليط من الزيوليت X و الزيوليت A
الافراج المطول	المعالجة التماثلية، مضاد حيوي	في المخبر	سيفاليكسين وجنتاميسين	~70–250 μm	مركب الزيوليت/ البوليمر (الجيلاتين- الجينات)
نسبة المحسن SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	الم، حمى، التهاب	في السيليكو	اسبيرين	N. A	الزيوليت HY
توصيل الادوية بين الخلايا	سرطان	في المخبر	حمض البيبتيد النووي (PNA) (DAPIتحقيقات	60 nm	بلورات النانو الزيوليت- L

			مثل		
انخفاض السمية المنهجية	اورام الدماغ، الورم الأرومي الدبقي	في المخبر	تيموزولوميد (NMZ)	N. A	مور (مور دينيت)، الزيوليت Y
مركب نانوي متجانس ومستقر	العلاج الكيميائي	في المخبر	دوكسوروبيسين	20–30 nm	بنية نانوية هجينة من الزنك-كلينوبتيلوليت/أكسيد الجرافين (Zn-Clin/GO)
تسليم فعال	سرطان المعدة	في المخبر	-5 فلورويوراسيل	30 nm	المغنتيت الزيوليت
تعزيز الذوبان للتوافر الحيوي عن طريق الفم	ارتفاع ضغط الدم والذبحة الصدرية	في المخبر	نيفيديبين (NIF)	N. A	زيوليت بيتا (BEA)
اطلاق دواء دقيق	هشاشة العظام الشديدة، التهاب المفاصل الروماتويدي، التهاب المفاصل النقرصي	في المخبر	اندوميثاسين	2 μm	الزيوليت الصغير الذي يسهل اختراقه و ZSM و NaX: BEA
توافق حيوي ممتاز، تأثير سام للخلايا بشكل ملحوظ	العلاج الكيميائي	في المخبر	دوكسوروبيسين	41–55 nm	زيوليت البورسليكات من نوع MFI
تجانس الجرعة المرضية، التدفق المناسب كحامل سواغ، تلبية لوائح دستور الادوية	التهاب، امراض الجهاز الهضمي	في المخبر	ديكلوفيناك صوديوم (DS)	(805 ± 131) μm	الصخور الغنية بالكلينوبتيلوليت من كاليفورنيا (CLI-CA)، تعديل كاليفورنيا مع كلوريد سيتيل بيريدينيوم (CP)

## III.8.3 استعمال الزيوليت في انتاج الاوكسجين

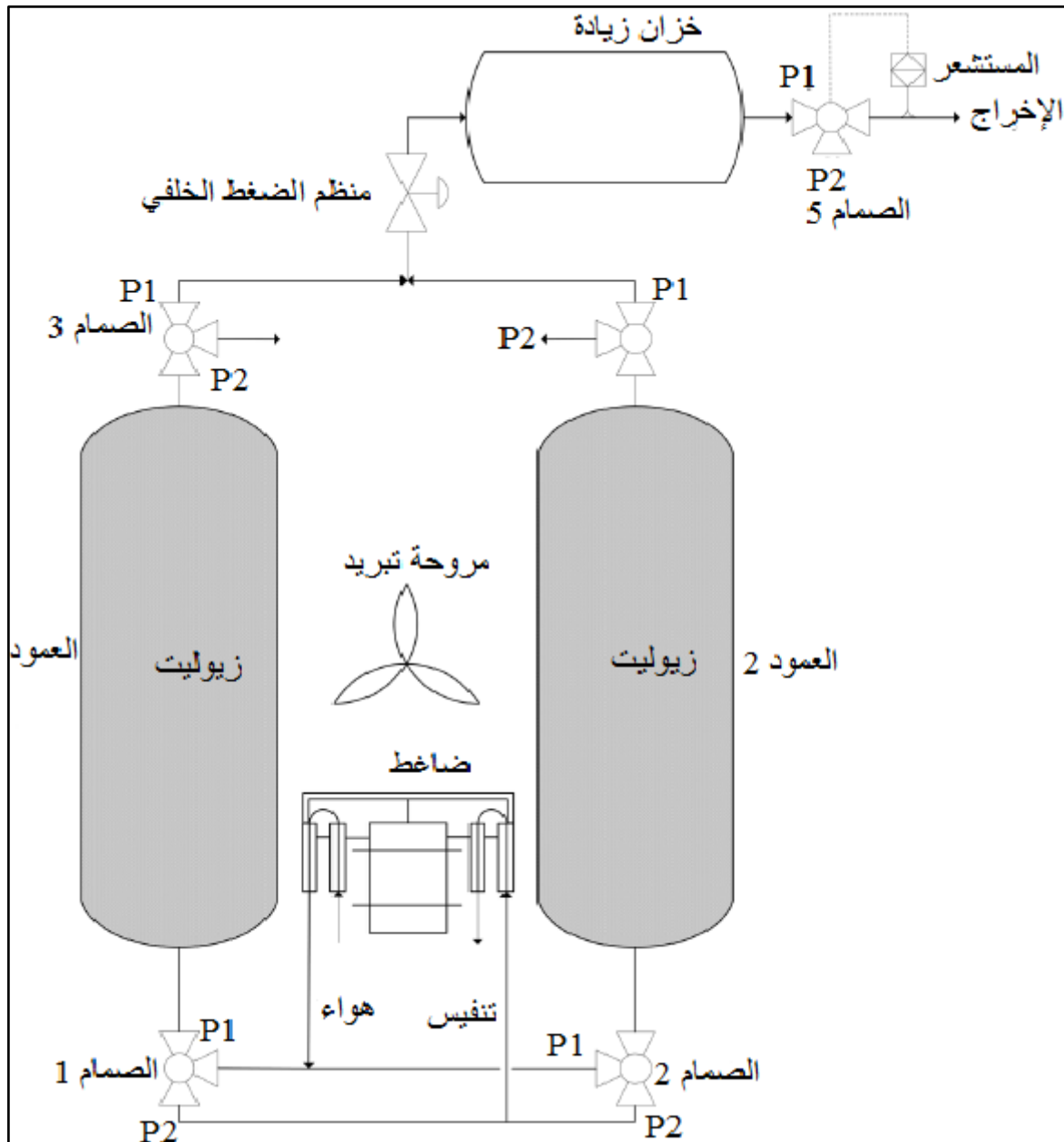
تعتمد تقنيات تركيز الأوكسجين على عمليات فصل الهواء مثل تقنية التبريد، وفصل الغشاء وامتصاص تأرجح الضغط (PSA) التي يمكن أن تنتج بشكل فعال الأوكسجين المخصب باستخدام الهواء المحيط كمصدر. إن تقنية امتصاص الضغط المتأرجح (PSA) لها ميزة تقليل استهلاك الطاقة لمقاييس الإنتاج الصغيرة. مقارنة بتقنية فصل الغشاء، التي تتطلب ضغطاً أعلى ومواد نفاذية انتقائية باهظة الثمن، فإن امتزاز تأرجح الضغط باستخدام ماصات زيوليت بحجم النانو هو حل أكثر جدوى لتطوير مكثف أوكسجين محمول، نظراً لمساحة السطح الكبيرة التي يسهل اختراقها داخل ممتزات الزيوليت، يمكن لمكثف الأوكسجين المحمول الذي يستخدم تقنية PSA أن يمتص النيتروجين من الهواء ويخرج تيار الأوكسجين المخصب تحت ظروف الضغط العالي. يمكن تجديد المكثف عن طريق تقليل الضغط لتحرير النيتروجين الممتز، بهذه الطريقة يمكن توليد تيار أوكسجين مستمر لمساعدة الفرد وزيادة جزء الأوكسجين الملهم.

تعود انتقائية مواد ماصة الزيوليت لامتصاص النيتروجين مقارنة بالأوكسجين إلى التفاعل بين المجال الكهروستاتيكي للزيوليت الموجب والعزم الرباعي للنيتروجين والأوكسجين. رباعي النيتروجين أعلى بثلاث مرات من الأوكسجين، مما يؤدي إلى امتصاص انتقائي على سطح الزيوليت. النوع الأكثر شيوعاً من الزيوليت التجاري لعملية تركيز الأوكسجين هو الزيوليت 13 X نظراً لانتقائية النيتروجين لامتصاص الأوكسجين. ومع ذلك يُظهر زيوليت 13 X المعدل باستخدام طريقة التبادل Li قدرة امتصاص أعلى للنيتروجين في مواقع الكاتيون النشطة لإطار الزيوليت. تدفق أوكسجين مستمر باستخدام الهواء المحيط كمصدر للغاز. تستخدم أنظمة PSA ثنائية السرير أو متعددة الطبقات عمليات امتزاز وامتصاص متناوبة لأعمدة الزيوليت لتحقيق فصل مستمر للأوكسجين.

يوضح الشكل 2.III التخطيطي لمكثف الأوكسجين باستخدام دورة PVSA ذو عمودين. يتكون المكثف من عمودين زيوليت امتصاص، وضغط هواء مزدوج الرأس، خمسة صمامات لولبية ثلاثية الاتجاهات، منظم الضغط الخلفي، مستشعر الأوكسجين، خزان زيادة التيار، مستشعر الضغط، و مروحة تبريد (تجنب ارتفاع درجة حرارة ضاغط الهواء). مستشعر الأوكسجين عبارة عن محول طاقة كهروكيميائي يسمى خلية الوقود الصغير التي تمت معايرتها بواسطة طريقة معايرة نوع فاراداي بناءً على غاز المنتج من التحليل الكهربائي للماء. تتكون عملية المكثف من أربع خطوات مختلفة. في

الخطوة (1) يتم ضغط العمود 1 بواسطة الضاغط بينما يتم توصيل العمود 2 بالهواء المحيط لتقليل الضغط. في الخطوة (2)، يصل الضغط داخل العمود 1 إلى ضغط العمل (1.79 بار) مع تدفق الأكسجين المخصب عبر منظم الضغط الخلفي (المحدد عند 1.79 بار) إلى خزان التدفق. وفي الوقت نفسه ينخفض الضغط في العمود 2 إلى التفريغ (الضبط عند -0.82 بار) عبر ضاغط الهواء لإعادة توليد الزيوليت. في الخطوتين (3 و 4) يتم عكس مواضع الامتزاز والامتصاص للعمود 1 و 2 لتجديد العمود المشبع 1 والضغط على العمود المجدد 2 عن طريق تبديل تسلسل الصمام (الخطوة 1 → 4-1)، تيار الأكسجين المخصب المستمر يمكن الحصول عليها من خزان الطفرة.

تظهر اتجاهات التدفق لنوعين مختلفين من الصمامات (عادة مفتوحة وصمامات الملف اللولبي ثلاثية الاتجاهات للموزع) في الشكل 2 بدورين مختلفين في عمليات تأرجح الضغط. الصمامان 1 و 2 عبارة عن صمامات ثلاثية الاتجاه مفتوحة عادةً لتوجيه تدفق الضغط وتدفق تفريغ التيار المعاكس بينما الصمامان 3 و 4 هما صمامان موزعان ثلاثيان للضغط وإزالة الضغط للتحكم في المنفذ في نهاية العمود. وفقًا لميزان حرارة الامتزاز للزيوليت LiX تكون سعة زيوليت وانتقائية النيتروجين إلى الأكسجين أعلى تحت نطاق ضغط الفراغ المتأرجح مقارنةً بتأرجح الضغط التقليدي. لتقليل حجم الضاغط، يعتبر ضاغط هواء مزدوج الرأس لأداء عملية الضغط والتفريغ في وقت واحد. من خلال مشاركة المحرك المركزي، يمكن أن يوفر غشاءان منفصلان غازًا مضغوطًا وضغط إخلاء. مقارنة بالحجم والاستهلاك الإجمالي للطاقة لضاغطين بغشاء، يكون الضاغط المزدوج أقل حجمًا (تقليل الحجم بنسبة 25%) وأكثر كفاءة (توفير طاقة الإدخال بنسبة 12%)، وهو ما يناسب تصغير النموذج الأولي.



الشكل 2.III : مخطط مكثف الأوكسجين PSA

### 4.III استخدام الزيوليت في إزالة الملوثات

#### 1.4.III معالجة التربة من المعادن الثقيلة

إن زيادة تلوث التربة بالمعادن الثقيلة هي إحدى المشاكل الرئيسية للزراعة الحديثة. يتأثر التراكم المتزايد للمعادن في التربة بشدة بالنشاط البشري وما يرتبط به من تطور الصناعة والاستخدام غير الرشيد للأسمدة. قد تستمر المعادن الثقيلة في التربة لمئات السنين، وهو ما يرتبط بخطر إدراجها في سلسلة غذائية.

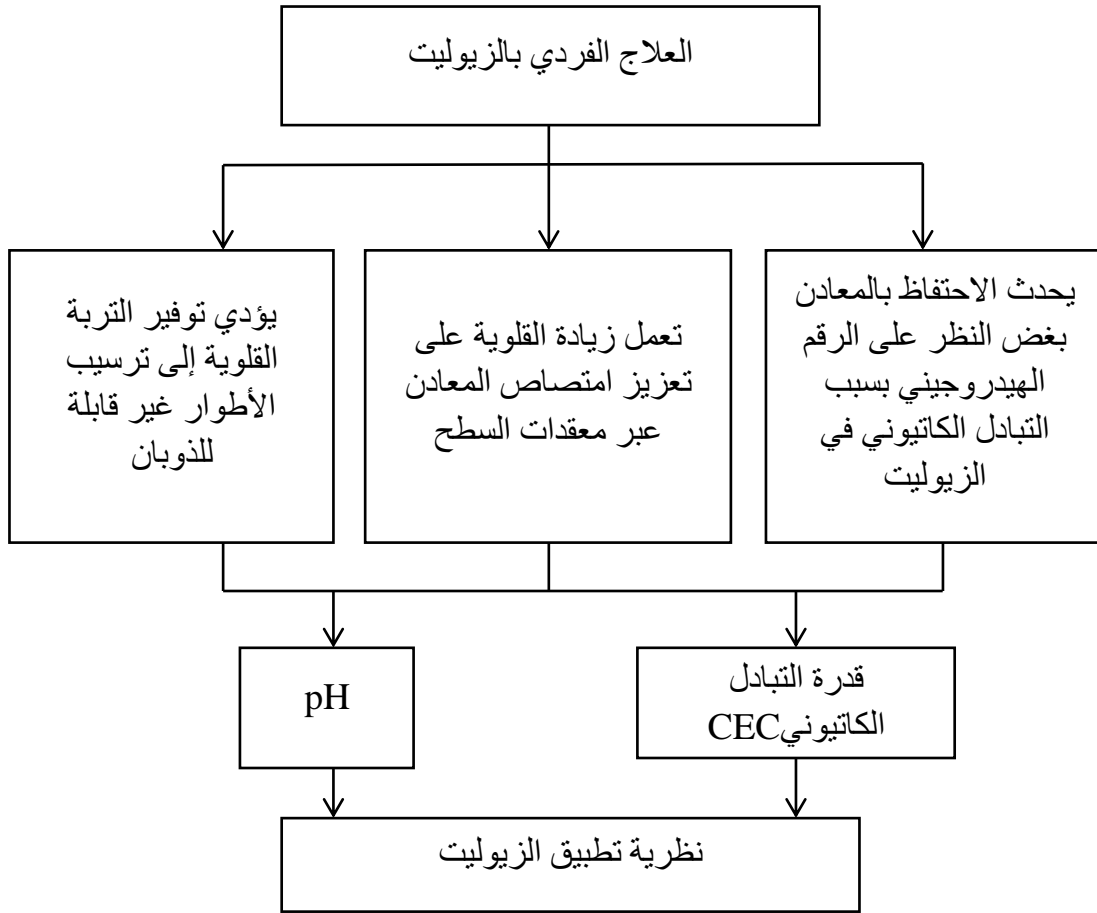
العامل الرئيسي الذي يحدد قابلية ذوبان المعادن الثقيلة في التربة هو انخفاض درجة الحموضة، ويفسر ذلك حقيقة وجود انحلال بطيء لأكاسيد الحديد والألمنيوم والمنغنيز وكذلك إطلاق المعادن الثقيلة من المعادن الأولية والثانوية في البيئات الحمضية.

يخضع التأثير المفيد للزيوليت على الرقم الهيدروجيني وزيادة قدرة امتصاص التربة للدراسات لسنوات عديدة. يتسبب استخدام الزيوليت في التربة الحمضية في زيادة الرقم الهيدروجيني مما يؤثر بشكل كبير على انخفاض قابلية ذوبان المعادن الثقيلة والتوافر البيولوجي للنباتات. باستثناء تفاعلات التبادل الأيوني، فإن زيادة الأس الهيدروجيني تعزز امتصاص المعادن الثقيلة على سطح الزيوليت [1].

يتم استخدام الزيوليت الطبيعي في معالجة المعادن الثقيلة كمرحلة إضافية واحدة للتربة الملوثة أو مجتمعة مع معادن أخرى (مثل المعادن الطينية). أكدت البيانات أن استخدام الزيوليت يمنع انخفاض المادة العضوية، وبالتالي الحفاظ على بنية التربة. تم تحديد انخفاض في تركيز المعادن الثقيلة في الأنسجة النباتية بترتيب  $Zn > Cd > Cu > Ni$ ، بينما انخفضت قابلية ترشيح العناصر السامة على النحو التالي:  $Zn > Ni > Cd > Cu$ ، كانت هذه النتائج قابلة للاكتشاف بالفعل مع 2.5٪ وزن من الزيوليت الطبيعي، لكن تم توثيقها جيدًا بإضافة 10٪. وفقًا للباحثين، لم يكن لزيادة الرقم الهيدروجيني بسبب إضافة الزيوليت أي تأثير محدد على نمو النبات، في حين أن إضافة هذه المعادن كانت مسؤولة عن التخفيف من إجهاد التكسير المعدني وتحسين خصوبة التربة. أشارت البيانات إلى أن وجود الزيوليت تسبب في اتجاه عام لتقليل عوامل النقل الثلاثة (الجذور، التربة، جذور البراعم). فيما يتعلق بالتربة أظهرت النتائج أن إضافة الزيوليت الطبيعي قلل من قابلية ذوبان المعادن السامة بسبب الحدوث

المتزامن لتأثير المركب العضوي [6] والعمليات الثلاث: ارتفاع الأس الهيدروجيني، الامتصاص عن طريق التعقيد السطحي والاحتفاظ بتبادل الكاتيونات [7].

أظهرت بعض الدراسات مزايا الزيوليت في معالجة التربة الملوثة بالمعادن الثقيلة، أدى استخدام الزيوليت إلى تقليل امتصاص الكاديوم والرصاص بالقمح بشكل ملحوظ [8]. لكن لا تتوافق بعض البيانات مع الاستخدام الناجح للزيوليت لمعالجة المعادن الثقيلة لجميع أنواع التربة الملوثة، إن إضافة الزيوليت (كلينوبتيلوليت) يحدد تقليل تراكم النيكل في الشوفان (11.69%) الذي ينمو فقط في الطم الرمل [9].



الشكل.3.III: مخطط المعالجة الفردية للتربة الملوثة بالمعادن الثقيلة بالزيوليت الطبيعي [7].

**III. 2.4 معالجة تلوث المياه**

يستخدم الزيوليت في إزالة الملوثات من المياه في كل من: مياه الصرف الصحي، مياه الشرب، إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعية.

**III. 1.2.4 معالجة مياه الصرف الصحي**

تهدف معالجة مياه الصرف الصحي باستخدام الزيوليت إلى تعزيز كفاءة عملية تقليل الملوثات. أحد الملوثات المهمة للمياه الرمادية (مياه الصرف الصحي الناتجة عن المطبخ والحمام وغسيل الملابس في المنازل) هو أيون الأمونيوم  $NH_4^+$  وتشمل مصادر الأمونيوم في المياه المنزلية أملاح الأمونيوم، التي تعمل كمنظم للحموضة ومكثفات ومثبتات في المطبخ والمنظفات. تتكون أمونيا الحمام بشكل أساسي من البول، بينما تحتوي مياه الصرف الصحي الغسيل على أيون الأمونيوم الناتج عن استخدام منعمات الأقمشة وعوامل مطهرة للغسيل. وهي تحتوي عادةً على أملاح الأمونيوم الرباعية، وكلوريد ديال دايميثيل الأمونيوم، وكلوريد ثنائي ميثيل الأمونيوم و / أو كلوريد ألكيل ميثيل بنزيل الأمونيوم التي تعمل كمادة خافضة للتوتر السطحي كاتيوني.

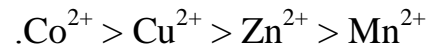
في دراسات أخرى، تم استخدام الزيوليت لتقليل مستويات المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكروم الموجودة في حمأة الصرف الصحي من محطات معالجة مياه صرف صحي البلدية. أظهر أنه من خلال استخدام الزيوليت، يمكن إزالة ما يصل إلى 68% من المعادن الثقيلة من الحمأة عن طريق إضافة الزيوليت إلى الحمأة بنسبة (2.98)، وتبين أن معالجة المياه الجوفية للآبار بالزيوليت الطبيعي تزيل 55% من  $NO_3$  و 74% من الرصاص و 79% من Ag وتحسن الأس الهيدروجيني من 9.6 إلى 7.3، تم تحسين معايير الجودة بنسبة 93% للون و 96% للطلب الكيميائي للأكسجين. بالإضافة إلى ذلك، أزال الزيوليت 51% من بكتيريا الزرقاء الدقيقة، و 75% من البكتيريا الزرقاء الخيطية، بالإضافة إلى 92% من بكتيريا شروكيوس الزرقاء من مستنبتهم. يمكن أن تُعزى قدرة الزيوليت الطبيعي على إزالة المركبات غير العضوية والعضوية والمعدنية العضوية، فضلاً عن أنواع الغازات والمعادن والنويدات المشعة من محاليلها المائية إلى عمليات الامتصاص (التبادل الأيوني بشكل أساسي) والامتصاص والترسيب السطحي [10].

### III.2.2.4 معالجة مياه الشرب

بعد أن تم اكتشاف أن وجود كلينوبتيلوليت يمكن أن يعزز نترتة حمأة الصرف الصحي، تم استخدام الزيوليت الطبيعي في أماكن مختلفة لمعالجة مياه الصرف الصحي البلدية لأغراض الشرب. إن إضافة مسحوق الكلينوبتيلوليت إلى مياه الصرف الصحي قبل التهوية يؤدي إلى زيادة استهلاك الأوكسجين والترسيب. ينتج عن هذا حمأة يمكن إزالتها بسهولة أكبر، وبالتالي استخدامها كسماد. تم الإبلاغ عن أن خلط الحمأة مع الزيوليت الطبيعي لغرض المعالجة يؤدي إلى إنتاج مياه صافية مع معايير جودة محسنة مثل اللون (بنسبة 92%)، والجسيمات العالقة (بنسبة 94%)، والطلب الكيميائي للأوكسجين (بنسبة 95%)،  $P_2O_5$  (بنسبة 96%)،  $NH_4$  (بنسبة 99%)،  $SO_4$  (بنسبة 97%)،  $NO_3$  (بنسبة 92%)،  $NO_2$  (بنسبة 82%)، إجمالي Cr (بنسبة 90%)، Mn (بنسبة 94%) ومحتويات Ni (بنسبة 93%). بالإضافة إلى ذلك، تم إنتاج حمأة مياه الصرف الصحي الخالية من الرائحة ومتماسكة [10].

### III.3.3.4 إزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعية

تعتمد تطبيق ظاهرة الامتزاز للزيوليت الطبيعي في معالجة مياه الصرف الصناعي الحاوية على الشوارد المعدنية ( $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Co^{2+}$  و  $Mn^{2+}$ )، وتم حساب نسب الامتزاز لهذه الشوارد، وبعد ذلك تم مطابقة نسب الامتزاز للشوارد المعدنية مع بيانات محاور الامتزاز لفرنديش و لانجمير، وتبين أن الامتزاز على الزيوليت يتشكل وفق الترتيب التالي :



أظهرت النتائج أن الزيوليت لديه إمكانية كبيرة لإزالة الشوارد الثقيلة من مياه الصرف الصناعي، أي أن هذه المادة الطبيعية تشكل بديلاً عن الكربون المنشط كمادة امتزاز لتوفرها وقلة تكلفتها [11]. وقد تم التحقق من إمكانية استخدام الكلينوبتيلوليت كمبادل أيوني في أعمدة من الزجاج البلاستيكي لإزالة المعادن الثقيلة من مياه صرف صناعي ناتجة عن الصناعات النحاسية والكهربائية الحاوية على تراكيز عالية من الزنك والنحاس والحديد، حيث دلت نتائج التجارب على أن الكلينوبتيلوليت يعتبر مبادلاً فعالاً للشوارد [12]. كما درست تنافسية كل من العناصر:  $Cr^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$

$Pb^{2+}$  على مواقع التبادل الأيوني لكلينوبتيلوليت في وسط حمضي وبلغت فعالية الإزالة حوالي 95 % لكل من الكاديوم والرصاص خلال زمن معالجة 18 ساعة [13].

تم التحقق من قدرة الزيوليت الصناعي Nax على إزالة النيكل من المحلول المائي، تم إجراء التجارب الستاتيكية لمعرفة pH خطوط تبادل التوازن الأمثل، لوحظ أن الـ pH الأمثل لامتزاز النيكل على الزيوليت X هي 5 [14]. لإزالة المعادن الثقيلة من المياه المصرفة من خزانات النفط الخام، تم دراسة استخدام خليط من الزيوليت الصناعي (4A) الغالي الثمن ذو السطح النوعي الكبير مع الكاولين (نوع من أنواع سلكات الألمنيوم المائية) وهو مادة مازة متوفرة ورخيصة الثمن، تم تحضير خلائط بنسب معينة تتراوح بين 75 % - 25 % من كلا النوعين، وخلصت الدراسة إلى أن النسبة الأمثل كانت 25 % زيوليت و 75 % كاولين، لإزالة الرصاص والنيكل والكاديوم والمغنيز من المياه بنسب إزالة تتراوح بين 94.2 % للرصاص إلى 99.9 % للمغنيز عند استخدام 1.28 غ من الخليط في 50 مل من المحلول عند زمن تماس 20 دقيقة و درجة حموضة  $pH = 10.35$  [15].

كما درست إمكانية استخدام الإيكاليت معدل السطح (Surface Modified EccaLite) (SME) وهو نوع من أنواع الزيوليت لإزالة عنصر الفاناديوم من مياه الصرف الناتجة عن الصناعات المعدنية وصناعة الطلاء الكهربائي، تمت عملية تعديل السطح عبر معالجته بمواد سطحية موجبة لتحسين شحنته السطحية السلبية، وتحسين سعة امتزازه، تم التحقق من إمكانية استخدام (SME) كمادة مازة قليلة التكلفة لإزالة الفاناديوم من النفايات الصناعية السائلة باستخدام طرق الامتزاز الستاتيكية والديناميكية، واستنتج إمكانية استخدام الإيكاليت المعدل السطح في معالجة النفايات الصناعية السائلة التي تحتوي على الفاناديوم [16].

### III.5.4 معالجة تلوث الهواء

مع التصنيع العالمي، أصبح تلوث الهواء مشكلة خطيرة تضر بصحة الإنسان والبيئة. تشمل حاليًا، ملوثات الهواء الرئيسية على أكسيد النيتروجين،  $NH_3$ ، والمركبات العضوية المتطايرة غير الميثانية. يتم إنتاج أكسيد النيتروجين ( $NO_2$  و  $NO$ ) بشكل أساسي من احتراق الوقود الأحفوري في السيارات أو محطات توليد الطاقة التي تعمل بالفحم، والتي يمكن أن تحفز المطر الحمضي والضباب الكيميائي الضوئي وتلغًا مباشرًا للأنظمة التنفسية للإنسان.

تلعب محفزات الزيوليت بتبادل المعادن دورًا رئيسيًا في تطوير تقنية  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ، مثل الزيوليت ZSM-5 و Y و مورديت وبيتا بالمقارنة مع محفزات  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ، تتمتع الزيوليت بمزايا النشاط العالي و سهولة التوفر والثبات العالي في درجات حرارة تشغيلية مختلفة. في عام 2010، تم صنع الزيوليت المبادل بالنحاس SSZ-13 باستخدام

$\text{N-tri-methyl-1-adamantanamine iodide}$  ودرس أدائه الحفزي على تفاعلات  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ، بالمقارنة مع Cu-ZSM-5 و Cu-beta، لم يكن Cu-SSZ-13 أكثر نشاطًا فقط على نطاق درجة حرارة واسعة (160 درجة مئوية - 550 درجة مئوية) ولكن أيضًا أكثر انتقائية تجاه تكوين النيتروجين، مما قلل بشكل كبير من تكوين النيتروجين. تمت دراسة الزيوليت من نوع CHA بتبادل النحاس على نطاق واسع لتفاعلات  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ . لوحظ أن Cu-SSZ-13 قد تم تسليمه بالفعل لأكسيد النيتروجين والتحكم في الانبعاثات، وهو الخيار الأكثر شيوعًا اليوم في أنظمة  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  للسيارات.

تم تصنيع زيوليت ZSM-5 المحتوي على المنغنيز (2%) عبر نهج حراري مائي من خطوة واحدة وأظهر أداء تحفيزيًا عاليًا لأكسدة التولوين أظهر انتقائية بنسبة 100% لثاني أكسيد الكربون عند تحويل 65% من التولوين.

يتمثل العيب الرئيسي للزيوليت في الأكسدة الكلية للمركبات العضوية المتطايرة في إنتاج فحم الكوك، والذي يحجب المسام الدقيقة للزيوليت ويعطل المحفزات. إن دمج المسامات المتوسطة التي تكون أكبر بكثير من المسام الدقيقة في الزيوليت من شأنه أن يزيد من انتقال الكتلة أثناء الأكسدة التحفيزية وهي استراتيجية واعدة للتغلب على مشكلة فحم الكوك [17].

### 5.III استعمال الزيوليت في البناء

الخرسانة هي مادة مركبة تستخدم على نطاق واسع في البناء بسبب خصائصها الميكانيكية و الفيزيائية الممتازة. على الرغم من هذه الفوائد، تمتلك الخرسانة العديد من العيوب بما في ذلك التأثيرات البيئية السلبية والمتانة الميكانيكية (الإنكماش، التآكل... إلخ).

المواد الأسمنتية التكميلية المميزة (SCMs) هي مواد طبيعية أو منتجات ثانوية، والتي تتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم  $\text{Ca(OH)}_2$ ، و تشكل مركبات هيدروليكية مثل هيدرات سيليكات الكالسيوم (C-S-H) وهيدرات ألومينات الكالسيوم (C-A-H). الزيوليت الطبيعي ينتمي إلى SCM الطبيعي،

الذي يعتمد نشاطه البوزولاني على عدة عوامل (التركيب الكيميائي والمعدني، توزيع حجم الجسيمات، مساحة السطح المحددة، قدرة التبادل الكاتيوني، نسبة Si / Al في إطار الزيوليت، إلخ.) [18].

البوزولان هي مواد ذات محتوى سيليسي أو سيليسي غير متبلور، والتي تتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم في وجود الماء لتشكيل منتجات ترطيب اسمنتية. تظهر الزيوليت عمومًا نشاطًا بوزولانيًا نظرًا لخصائصها الهيكلية، ويوفر استخدامها كإضافات في الأسمنت مزايا تقنية إضافية لمواد البناء [18].

### III.1.5 تأثيرات الزيوليت الطبيعي على خواص الأسمنت ومركبات الخرسانة

#### III.1.5.1 الخواص الميكانيكية

بشكل عام، كلما زاد استبدال الأسمنت بالزيوليت الطبيعي كلما قلت قوة الضغط، ومع ذلك فإن نسب انخفاض المقاومة تنخفض بشكل عام مع زيادة العمر في الأسمنت، قد يكون هذا السلوك مرتبطًا بالنشاط البوزولاني للزيوليت الطبيعي. فيما يتعلق بمقاومة الانضغاط، إن الزيوليت الطبيعي يعمل بشكل أفضل في مركبات الأسمنت المختلطة بنسب (وزن/سم) أقل [19]. أظهر أن الخرسانة التي تحتوي على زيوليت طبيعي بنسبة 0.40 (وزن/سم) مقاومة ضغط أعلى من خليط التحكم في أعمار 3 و 7 و 28 و 90 يومًا، بينما تم الحصول على نتائج معاكسة للخرسانة بنسبة 0.5 (وزن/سم) [20]. كذلك، أن استبدال الأسمنت بالزيوليت أدى إلى بعض الانخفاض في القوة حتى 90 يومًا من التصلب، ولكن بعد 180 يومًا تجاوزت مقاومة الانضغاط للخرسانة المحتوية على الزيوليت قوة الخرسانة بدون الزيوليت [21].

#### III.1.5.2 خواص النقل

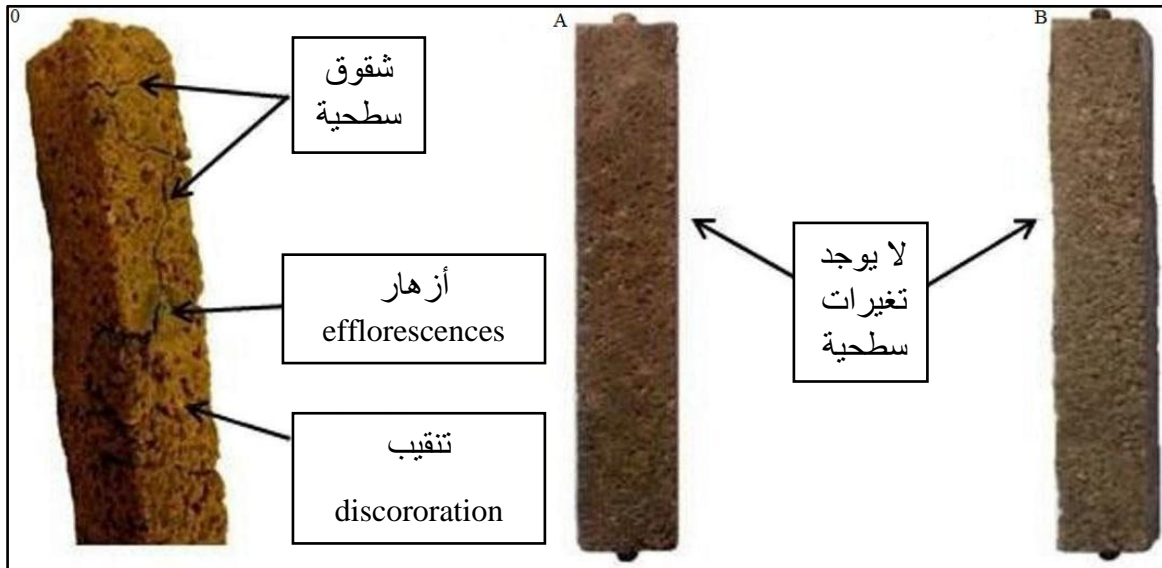
تمت دراسة خصائص نقل الخرسانة مع إضافة الزيوليت، الذي وجد انخفاضًا كبيرًا في تغلغل الماء والكلوريدات في الخرسانة بالزيوليت الطبيعي [19، 20]. من ناحية أخرى أن امتصاص الماء ونفاذية الغاز يزدادان مع زيادة الزيوليت في الخليط [22]. تم الحصول على نتائج مماثلة لنفاذية الأكسجين ولكن فقط لجرعة الزيوليت التي تزيد عن 10٪ بحيث تزداد معاملات نقل الماء السائل مع زيادة إضافة الزيوليت في المادة الرابطة المختلطة، ويرجع ذلك إلى توزيع المسام وهو العامل الأكثر

أهمية في قدرة الوسيط المسامي على نقل المياه في شكل سائل [20]. كذلك أن إضافة الزيوليت الطبيعي في الخرسانة يؤدي إلى امتصاص أفضل للماء، واختراق الماء، والمقاومة الكهربائية [23].

### 3.1.5.III خصائص المتانة

#### • مقاومة الكبريتات والأحماض

تعتبر متانة الخرسانة ميزة محددة لاستخدامها، ويرجع ذلك إلى البيئات المختلفة المسببة للتآكل التي تتعرض لها بما في ذلك الإنشاءات البحرية أو الهندسة الهيدروليكية. لقد ثبت أن استخدام الإضافات البوزولانية للأسمنت يزيد من مقاومتها للتآكل، بسبب عدم النفاذية العالية، انخفاض محتوى  $Ca(OH)_2$ ، وتقليل وجود المسام في عجينة الاسمنت [23]. يؤدي وجود أنواع مختلفة من الأحماض في البيئة المحيطة بالخرسانة إلى انخفاض كبير في درجة الحموضة في الخرسانة، كذلك التفاعل بين الأحماض والأسمنت المائي وغير المائي في النهاية إلى تدهور الخرسانة [24]. وقد أجريت دراسة مخصصة لدراسة مقاومة الكبريتات لعجينة الأسمنت مع إضافة زيوليت، وأكد التأثير المفيد للإضافات الزيوليتية لملاط الأسمنت لأن تلك التي تحتوي على الزيوليت لم تظهر ضررًا واضحًا في السطح في محلول قوي من الكبريتات، بينما في الملاط الذي لا يمتلكه الزيوليت أقدم تشققات صغيرة واضحة على السطح. تقشير الزوايا والألوان يتغير (غارات صفراء ورمادية على جدران العينات) [25].



الشكل 4.III: المراقبة البصرية لمدافع الهاون بعد 32 أسبوعاً من التعرض لمحلول  $Na_2SO_4$  [25].

إلى جانب كونها صديقة للبيئة، يجب أن تكون الخرسانة مستدامة ودائمة نظرًا لاستخدامها في تطبيقات البنية التحتية، والتي توجد في الغالب في البيئات العدوانية، مثل البيئات البحرية القاسية ذات التآكل المحتمل الناتج عن الكلوريد. إن الزيوليت الطبيعي من وجهة نظر المتانة في البيئات البحرية القاسية يمكن أن يكون خيارًا جيدًا لاستبدال الأسمنت مقارنة بالميتاكلين وأبخرة السيليكا، لأن الخرسانة المحتوية على مستوى 20% من الزيوليت أظهرت مقاومة انتشار الكلوريد أفضل من الميتاكلين بمستوى استبدال 5% ودخان السيليكا بمستوى استبدال 5 و 7.5% [26].

إن الاستبدال الجزئي للأسمنت بنسبة 10 و 20% من الزيوليت الطبيعي يؤدي إلى قوة ضغط أعلى عند 28 يومًا، بينما يقلل الاستبدال الزيوليت بنسبة 30% من مقاومة الانضغاط مقارنة بالخرسانة التقليدية. فإن استخدام الزيوليت الطبيعي لتحسين متانة الخرسانة في البيئات العدوانية، ينتج عنه خرسانة ذات نفاذية منخفضة للكلوريد بشكل ملحوظ [27].

#### • الانكماش

الانكماش هو ظاهرة تقلص فيها الخرسانة من حجمها بمرور الوقت. يعتبر التجفيف الداخلي والخارجي للخرسانة هو العامل الرئيسي الذي يسبب الانكماش. ينتج التجفيف الداخلي المعروف أيضًا باسم التجفيف الذاتي، عن استهلاك الماء في عجينة الأسمنت المرطب، يحدث التجفيف الخارجي بسبب تبخر الماء من سطح الخرسانة إلى الهواء المحيط. ويمكن أن يتسبب فقدان الرطوبة الأكبر للخرسانة المتصلة في الانكماش عن طريق التجفيف [19]. تم تحسين خصائص متانة الخرسانة عن طريق الاستبدال الجزئي للأسمنت بالزيوليت الطبيعي. ومع ذلك، فإن الخرسانة التي تحتوي على 15% من الزيوليت الطبيعي تحقق انكماش تجفيف مناسب [21].

#### • الكربنة

عندما تبدأ عجينة الأسمنت في التصلب بعلاج بالهواء، وبعد الدقيقة الأولى من الترطيب، فإنها تتعرض لعمل أيونات ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2^{3-}$ ) الموجودة في الهواء، والتي تتفاعل مع أيونات الكالسيوم في البورتلانديت، إترينجيت، وهلام السيليكا من الكالسيوم على شكل كربونات الكالسيوم [18].

عادة ما تزيد ظروف معالجة الهواء من الكربنة وتتسبب في ترطيب غير كامل، وانكماش في التجفيف. من المحتمل أن تكون هذه التأثيرات ناتجة عن تقليل القدرة على الاحتفاظ بكمية كافية من الماء أثناء الترطيب والتفاعلات البوزولانية. وقد درس الترطيب المبكر للأسمنت، ممزوجًا بإضافات الزيوليت الطبيعي (كلينوبتيلوليت)، وخلص إلى أن عملية الكربنة على سطح عجينة الأسمنت تحدث مباشرة بين أيونات الكالسيوم في المحلول و ثاني أكسيد الكربون من الهواء. بينما إذا كان المطلوب هو تجنب عملية الكربنة للأسمنت، يجب ألا تتجاوز الإضافات 30% لأن هذه العملية تكون أكثر وضوحًا في مرحلة الترطيب المبكرة، ولكنها تقل بمرور الوقت [18].

### 2.5.III استخدامات الزيوليت الطبيعي في المنتجات الخرسانية

تُستخدم العناصر الخرسانية مسبقة الصب و الإجهاد بشكل روتيني في تشييد الجسور والمباني ومواقف السيارات والصرف الصحي وغيرها من الهياكل. يجب أن تتضمن الخرسانة المستخدمة في هذه التطبيقات معيارين أساسيين: (1) تطوير القوة في وقت مبكر، و (2) مستوى عالٍ من المتانة [28].

وقد تمت دراسة الزيوليت في صناعة الخرسانة سابقة الصب و تم تحقيق أعلى مقاومة للضغط وزيادة درجة الحرارة بعد 12 ساعة من المعالجة بواسطة خليط ZB-15 (أعلى نسبة من الزيوليت - 15%) حقت جميع الخلطات الخرسانية المختبرة 12 ميغا باسكال من قوة الانضغاط بعد 16 ساعة من المعالجة، وتعتبر 12 ميغا باسكال قوة كافية للتعامل مع قطعة الخرسانة مسبقة الصب (قد تختلف في حالات محددة) [29].

### 6.III إستعمال الزيوليت كمحفزات

تم استخدام الزيوليت كمحفزات في مجموعة متنوعة من التفاعلات الكيميائية الصناعية (مثل تكسير البترول وتفاعلات الأيزومرة والألكلة) التي تُستخدم في إنتاج المواد الكيميائية الدقيقة والصبغة والمنظفات والروائح [30،31]. وكمحفز للتحلل الحراري والأسترة التبادلية لزيت النخيل، وثنائي ميثيل الأثير من تخليق الميثانول، والهدرجة، وعملية التماكب [32].

### III.1.6 خصائص الزيوليت الحفاز

يمكن تحقيق خصائص الزيوليت التحفيزي لمعظم التفاعلات بسبب خصائص الزيوليت المرغوبة مثل مساحات سطحها الكبيرة، حجم المسام الفريد، التبلور، واستقرارها الحراري، أيضا مع إمكانية ضبط حجم مسام الزيوليت في الزيوليت الاصطناعي. بالإضافة إلى ذلك، الزيوليت بطبيعتها مبادلات أيونية وهي خاصية تمكنها من العمل كأحماض برونستيد في التفاعلات التحفيزية [33].

#### III.1.1.6 نقل البروتون

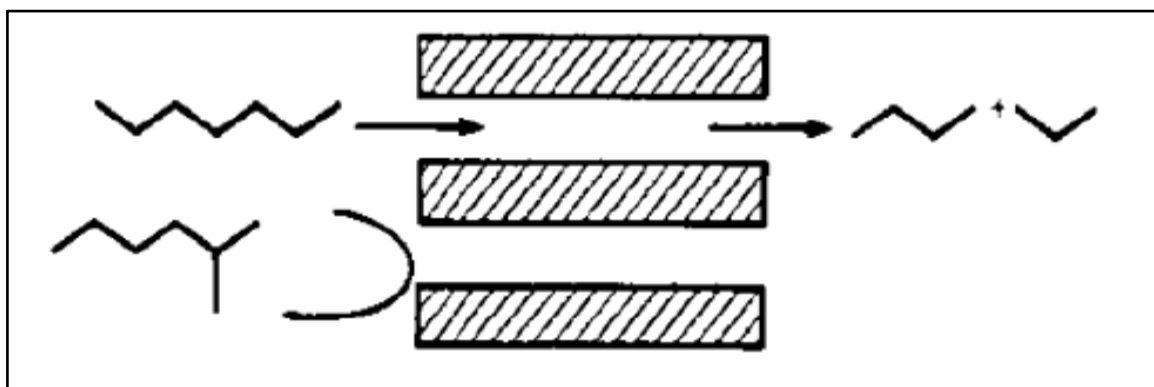
أحد أبرز التفاعلات التحفيزية التي تستخدم فيها الزيوليت هو التكسير التحفيزي للسوائل (FCC) وهي عملية تفاعل تستخدم في تكسير البترول. في هذه العملية، يتم تحويل الأجزاء الهيدروكربونية ذات الوزن الجزيئي العالي من الزيوت الخام البترولية إلى بنزين أكثر قيمة، وغازات أوليفينية ومنتجات أخرى. على الرغم من أنه تم إجراؤه في الأصل عن طريق الوسائل الحرارية، فقد تم استبداله بالكامل تقريبًا عن طريق التكسير التحفيزي نظرًا لأن الأخير ينتج المزيد من البنزين مع تصنيف أوكتان أعلى، جنبًا إلى جنب مع غازات المنتجات الثانوية التي تكون أكثر أوليفينية، وبالتالي أكثر قيمة من تلك الناتجة عن التكسير الحراري. تعتمد تفاعلات تكسير البترول التي يتم تحفيزها من خلال استخدام الزيوليت على تفاعلات نقل الهيدروكربون والبروتون، كونها تتمحور حول تكوين الكربوهيدرات، فإن هذه التفاعلات تعتمد على حموضة السطح والبنية البلورية للمحفزات. نظرًا لقدرتها على تبادل البروتونات، فإن الزيوليت قادرة على تحفيز هذه التفاعلات من خلال التصرف مثل أحماض برونستيد (الأنواع التي تميل إلى التخلي عن البروتون) في تسلسل التفاعل [34].

تؤدي مركبات الزيوليت ذات المسام الكبيرة إلى تعزيز تكوين العطريات الحلقية المكثفة التي تفتقر إلى الهيدروجين. تمتص هذه المنتجات الثانوية غير المرغوبة بقوة على المواقع الحمضية للزيوليت، مما يؤدي إلى تقليل جوانب المحفز المتاحة، ومن ثم التحلل والتعطيل اللاحق للمحفز [35].

#### III.2.1.6 شكل الحفز الانتقائي

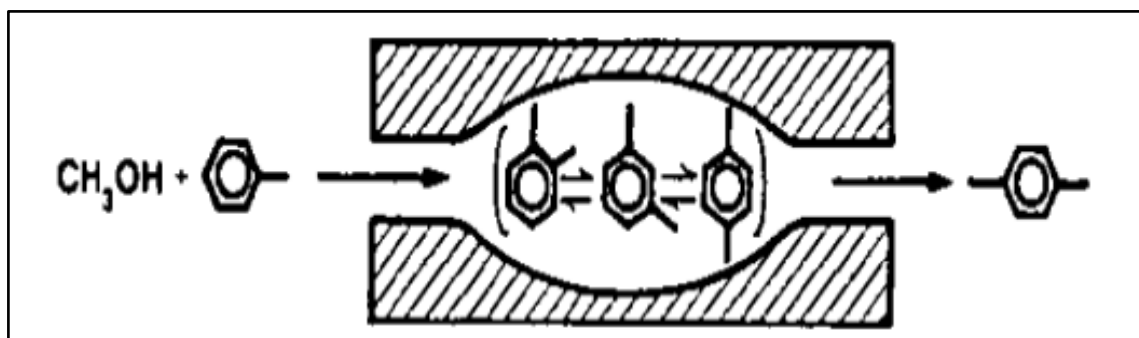
بالإضافة إلى حجم المسام، تحدد بنية الزيوليت أيضًا قدرتها على تحفيز بعض التفاعلات وليس غيرها. تم تسمية علاقة التركيب والنشاط للزيوليت بالحفز الانتقائي للشكل بواسطة وايز و فرليت في عام 1960 [36،37]. تم تصنيف التفاعلات الانتقائية للشكل إلى ثلاثة أنواع وفقًا لآلية عملها. النوع

الأول هو انتقائية المتفاعلات حيث تكون بعض الجزيئات المتفاعلة ضخمة جدًا بحيث لا يمكنها اختراق مسام الزيوليت وبالتالي يتم استبعادها من التفاعل. يظهر مثال في تجفيف البيوتانول بواسطة Ca-A (أي الزيوليت A يتم استبداله بالكالسيوم). يتم تجفيف N- بيوتانول بسهولة لأنه يمكن أن يخترق البلورات بسهولة، في حين أن الأيزوبوتانول (الذي لا يخترق) لا يخضع للجفاف الكيميائي. يمكن استخدام هذا لشرح سبب قيام بعض مركبات الزيوليت مثل زيوليت Ca-A و ZSM-5 بشكل انتقائي بتكسير البرافينات المستقيمة فقط من خليط من الهيدروكربونات البرافينية والعطرية إلى منتجات السلسلة المستقيمة، في حين أن السيكلوبرافينات المتفرعة والعطرية لا تتأثر الهيدروكربونات التي قد تكون موجودة في الخليط [38].



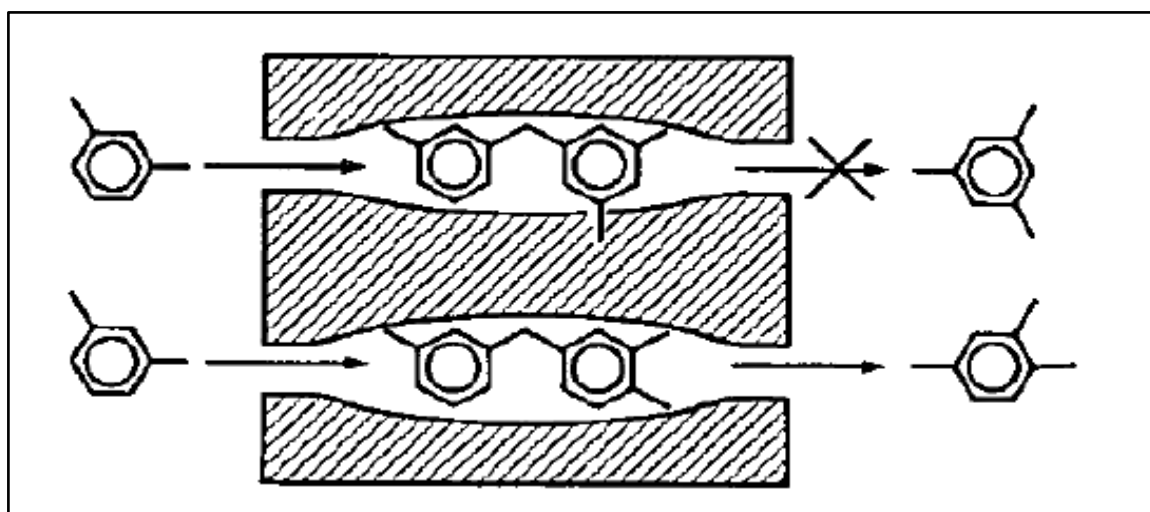
الشكل 5.III: رسم تخطيطي لانتقائية المتفاعلات من خلال مسار محفز الزيوليت [39].

الجزيئات الضخمة (من خلال الموازنة) تتراكم في نهاية المطاف وتسد جميع مسام الزيوليت، مما يؤدي إلى التسمم والتعطيل النهائي للمحفز. تتشابه تأثيرات انتقائية المنتج إلى حد كبير مع تأثيرات انتقائية المتفاعلات [40،39].



الشكل 6.III: رسم تخطيطي لانتقائية المنتج من خلال الإطار الصغير الذي يسهل اختراقه لمحفز زيوليت.

الفئة الثالثة من التفاعلات الانتقائية للشكل تسمى انتقائية الحالة الانتقالية المقيدة. تحدث هذه الفئة عندما يتم منع تفاعلات معينة بسبب إعاقة تكوين وسيطة تفاعل معينة و / أو حالات وسيطة تميل إلى طلب مساحة أكبر من حالات الانتقال في مسار التفاعل، بسبب قيود في شكل و / أو حجم شعيرية صغيرة يسهل اختراقها. من المرجح ألا تتشكل تلك المتوفرة في حجم الفراغ داخل البلورات نتيجة لشكل وحجم الشبكة الصغيرة التي تسمح بوصول الأنواع المتكونة للتفاعل مع المواقع النشطة [40،36]. هذا موضح في الشكل 7.III.



الشكل 7.III: رسم تخطيطي لانتقائية الحالة الانتقالية المقيدة من خلال الإطار الصغير الذي يسهل اختراقه لمحفز الزيوليت.

تزداد انتقائية الشكل في الزيوليت مع انخفاض حجم المسام، مما يؤدي إلى قدرة تلك الزيوليت ذات أحجام المسام الأصغر نسبيًا على قمع التفاعلات التي تشمل تكوين مواد وسيطة ضخمة، وبالتالي السماح فقط بتكوين منتجات معينة. هذه الخاصية الانتقائية للشكل للزيوليت هي نتيجة مباشرة للمنتج في عملية التكسير. لهذا السبب ينتج عن تكسير البيوتين في الزيوليت ذي حجم المسام الصغير تفاعل قوي قائم بين أيونات الكربنيوم الممتزة و سطح الزيوليت. يكون هذا التفاعل أقوى في تلك الزيوليت

ذات قطر المسام الأصغر، مما يؤدي إلى انتقائية أعلى لتكوين البروبين والإيثين بشكل مفضل [41،36].

### III.3.1.6 التبادل الأيوني

للتبادل الأيوني دورًا بارزًا جدًا في محفزات الزيوليت. يؤدي وجود أيونات  $Al^{+3}$  في ذرات إطار الزيوليت إلى مواقع شبكية أنيونية يجب موازنة شحنتها بواسطة الكاتيونات. إذا كانت الكاتيونات المعنية عبارة عن بروتونات أو أيونات أمونيوم، فإن هذه المواقع الشبكية تعمل كمواقع حمض برونستيد. يمكن استخدام الزيوليت مع مثل هذه المواقع الحمضية في العمليات التي تتطلب ضغطًا عاليًا للهيدروجين (مثل التكسير الهيدروجيني لمقطرات البترول الثقيلة أو أزمنة البنزين الخفيف) [43،42].

قد تعمل معظم الزيوليت أيضًا كمحفزات ثنائية الوظيفة تحتوي على مواقع حمض برونستيد ومكون ينشط الهيدروجين (مثل معدن نبيل مثل البلاتين أو البلاتين). في تصنيع محفزات الزيوليت يلزم وجود شكل حمض برونستيد من الزيوليت. يمكن إنشاء مواقع حمض برونستيد في الزيوليت بسهولة عن طريق إدخال أيونات الأمونيوم متبوعة بمعالجة حرارية أو عن طريق إدخال كاتيونات معدنية متعددة التكافؤ، وعادة ما تكون الكاتيونات من شكل حمض برونستيد للزيوليت مطلوبًا، يمكن إدخال هذه المعادن النبيلة بسهولة في مسام الزيوليت عن طريق التبادل الأيوني مع الأشكال الموجبة لهذه المعادن  $(Pd(NH_3)_4)^{2+}$  و  $(Pt(NH_3)_4)^{2+}$  [45،44].

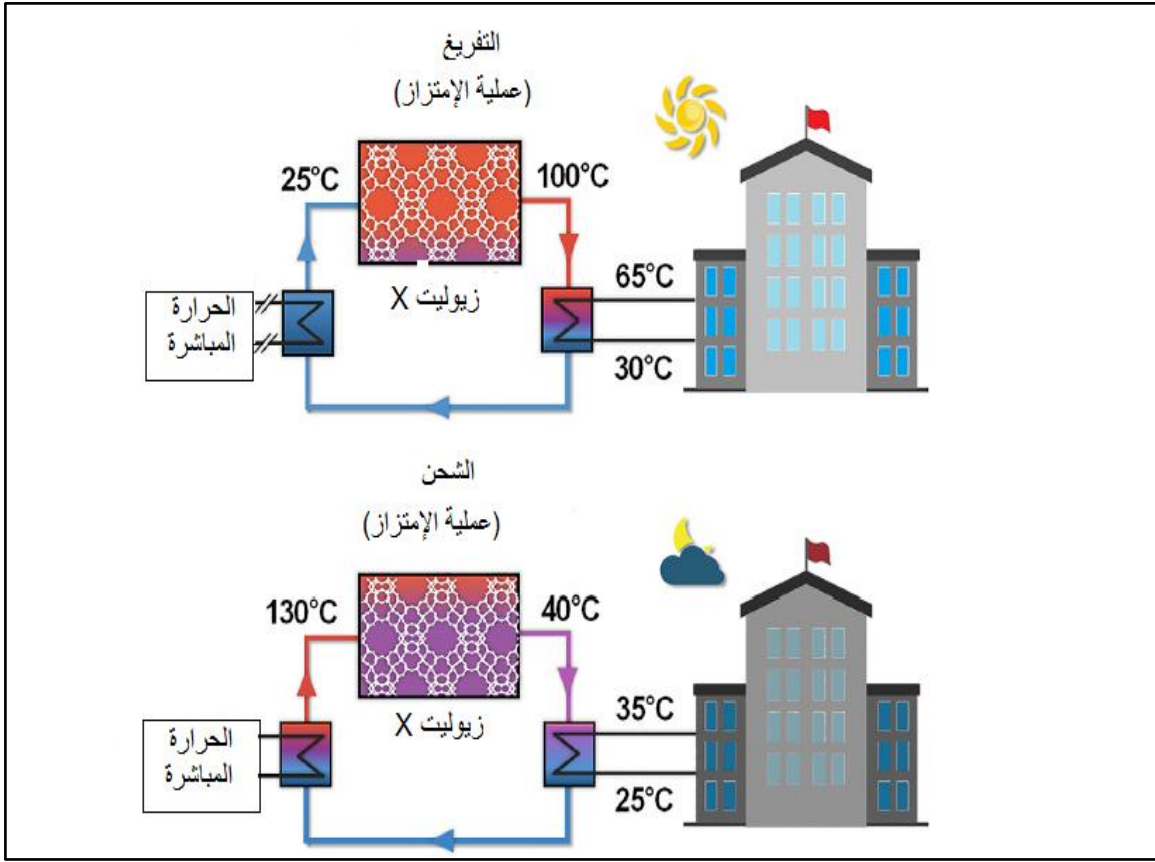
### III.7 تخزين الطاقة الحرارية

تعمل تقنيات تخزين الطاقة الحرارية على تخزين الطاقة وإطلاقها في شكل حرارة، وهي مرشحة واعدة لتخزين الطاقة المتقطعة، مثل الطاقة الشمسية وحرارة النفايات الصناعية. تعد مرافق تسخين الماء الساخن حاليًا أكثر أنظمة تخزين الطاقة الحرارية استخدامًا، ولكن كثافة طاقتها منخفضة جدًا (10-50 كيلواط |متر) [17].

تخزين طاقة امتصاص الزيوليت للمياه هي تقنية ناشئة تستخدم الطاقة المخزنة والإفراج عنها أثناء امتصاص الماء والامتصاص فوق الزيوليت. تم التحقيق في عدة أنواع لتخزين طاقة الامتزاز، بما في ذلك الزيوليت X نوع (FAU)، Y نوع (FAU)، A نوع (LTA)، SAPO-34 نوع

(CHA)، AIPO-34 نوع (CHA) و AIPO-18 (نوع AEI)، إلخ. وقد أظهرت السيليكا ألومينوفوسفات SAPO-34، و ألومينا فوسفات AIPO-34، و AIPO-18 على قدرتها العالية لامتصاص الماء. وعلى وجه الخصوص، يمتلك AIPO-34 كثافة طاقة عالية تبلغ 240 كيلو واط/م في  $140\text{C} - 40\text{C}$ . بالإضافة إلى ذلك، سمح AIPO-34 زيوليت بامتصاص الماء المفاجئ الفريد في نطاق ضغط ضيق بسبب تكوين AII-H. كل هذه الميزات تجعل من AIPO-34 مادة ماصة واعدة جدًا لتخزين الطاقة العملية لامتصاص الماء. في الآونة الأخيرة، تم الإبلاغ عن زيوليت ألومينوفوسفات AIPO-LTA (نوع LTA) لتخزين طاقة الامتصاص، متفوقًا على جميع المواد المسامية الأخرى. أظهر AIPO-LTA ارتفاعًا غير مسبوق في امتصاص الماء (0.42 جم) وكثافة طاقة (527 كيلو واط/م). يُعزى تخزين الطاقة العالية هذا إلى الطبيعة المحبة للماء للألمينوفوسفات وتشكيل شبكة مرتبطة بـ H لجزيئات الماء داخل مسام AIPO-LTA. انخفضت قدرتها على الطاقة أقل من 2% بعد 40 دورة امتصاص - امتصاص. والأهم من ذلك، أن AIPO-LTA تتطلب درجة حرارة امتصاص أقل بمقدار  $15\text{C} - 10\text{C}$  من المواد الأخرى، ووصلت إلى 90% من سعتها عند 60 درجة مئوية فقط، مما يجعلها أكثر ملاءمة لتخزين الحرارة الشمسية على المدى الطويل حتى في المناطق التي لا تحتوي على إشعاع شمسي مكثف [17].

طورت شركة ZAE Bayern نظام امتصاص الماء باستخدام الزيوليت X لتوفير التدفئة لمبنى المدرسة في الشتاء (الشكل III.8). عندما كان الطلب الحراري مرتفعًا خلال النهار، تم إطلاق الحرارة المخزنة من خلال عملية الامتزاز، تم تسخين الهواء من مبنى المدرسة عند عمود الإدصاص وعاد إلى نظام التدفئة في المدرسة، تم تجديد الزيوليت X بواسطة تدفئة المنطقة أثناء الليل عندما كان الطلب الحراري منخفضًا. يمكن أن تصل كثافة الطاقة في هذا النظام إلى 124 كيلو واط / متر مكعب، وهي نسبة أعلى بكثير من تلك الموجودة في أنظمة تخزين الماء الساخن. إلى جانب الاستخدام في الموقع، يمكن أيضًا استخدام مزيلات الزيوليت كمادة تخزين طاقة حرارية متحركة لاستخدام الطاقة خارج الموقع، قد طورت شركة ZAE Bayern نظام تخزين طاقة حرارية متنقل بقدرة 2.3 ميغاوات في الساعة، مع طبقة معبأة 14 طنًا من مواد الامتصاص الزيوليت وقد تم استخدامه لاستعادة حرارة النفايات الصناعية من محطة حرق تقع على بعد 7 كيلومترات من موقع الطلب على الحرارة. كان هذا النظام الواقعي قادرًا على توفير 616 كجم من  $\text{CO}_2$  لكل دورة نقل، ولم تظهر مواد ماصة الزيوليت أي تدهور أثناء الاختبارات المختلفة [17].



الشكل 8.III: نظام تخزين طاقة الزيوليت / امتصاص الماء لتدفئة المدارس

## 8.II تحويل الكتلة الحيوية

أصبحت الكتلة الحيوية مادة بسيطة واعدة مستدامة لتحل محل الموارد الأحفورية غير المتجددة. يتم استخدام الزيوليت على نطاق واسع كمحفزات لتحويل المواد الأولية للكتلة الحيوية إلى وقود حيوي عالي القيمة وكيمائيات منصة. يتم تطبيق الزيوليت في تحويلات الكتلة الحيوية على مواقعها النشطة الفريدة، بما في ذلك مواقع حمض برونستيد، مواقع حمض لويس، والمواقع النشطة متعددة الوظائف.

### • تحفيز حمض برونستيد (Brønsted)

مواقع حمض برونستيد عبارة عن مجموعات هيدروكسيل شديدة الاستقطاب في إطارات زيوليت، وهي نشطة جدًا للعديد من التفاعلات التحفيزية كمانحين للبروتون. كتطبيقات في صناعات تكرير النفط والبتروكيمائيات، تلعب زيوليت برونستيد الحمضي دورًا مهمًا في العديد من عمليات

تحويل الكتلة الحيوية. على سبيل المثال، يمكن استخدام زيوليت برونستيد الحمضي لتحفيز تحويل حمض اللاكتيك المنتج ميكروبيًا (LA) في اللاكتيد، وهو البنية الأساسية لحمض polylactic القابل للتحلل البيولوجي والمتجدد تكتيفاً متعددًا والاسترة التبادلية عند درجات حرارة عالية في وسط مفرغ.

تحفيز زيوليت حمض برونستيد قابلاً للتطبيق أيضًا على أحماض هيدروكسي أخرى ذات أهمية في كيمياء البوليمر، مما يسهل توليف مجموعة واسعة من المواد البلاستيكية الحيوية المتجددة والقابلة للتحلل. يمكن أيضًا استخدام زيوليت حمض برونستيد في تحويل مشتق من السكر 2.5- ثنائي ميثيل فوران إلى مواد عطرية. مؤخرًا تم الإبلاغ عن التحويل الحفزي لـ 2.5- ثنائي ميثيل فوران إلى مواد عطرية مع الإيثانول فوق زيوليت برونستيد الحمضي H-ZSM-5 (نوع MFI) و H-USY (نوع USY). استخدام الإيثانول السائل بدلاً من الإيثيلين الغازي جعل الإنتاج من المواد العطرية أبسط بكثير ومتجددة.

تم الحصول على المواد العطرية نتيجة لانخفاض حواجز التنشيط فوق مواقع حمض برونستيد في الزيوليت خاصة في H-USY. استخدم زيوليت H-ZSM-5 ذو المسام المتوسطة كعامل مساعد، مما حقق انتقائية بنسبة تزيد عن 95% تجاه أيزومرات أسيتيل ميثيل فوران بدون فقدان ثاني أكسيد الكربون. يُعزى هذا الأداء العالي إلى الاستقرار الفعال للحالة الانتقالية بواسطة ميثيل فوران فوق موقع حمض برونستيد في H-ZSM-5، مما قلل بشكل كبير من حاجز اقتران C-C. أظهر الزيوليت H-beta ذو المسام الكبيرة نشاط تفاعل أقل بكثير من H-ZSM-5، مما يشير إلى أهمية حبس المسام المتوسطة أثناء هذا التفاعل.

### • تحليل أحماض لويس (Lewis)

إلى جانب مواقع حمض برونستيد، فإن استبدال ذرات Si في إطار زيوليت مع رباعي Ti أو Sn أو ذرات Zr يمكن أن ينتج مواقع حمض لويس، والتي يمكن أن تقبل أزواج الإلكترون من جزيئات الضيف، مما يسهل العديد من عمليات تحويل الكتلة الحيوية التي لا يمكن أن تحدث أكثر مواقع حمض برونستد على سبيل المثال، يمكن استخدام زيوليت لويس الحمضي لتركيب حمض التيريفثاليك، وهو مكون رئيسي في تركيب البولي إيثيلين تيريفثالات، من الجزيئات المشتقة من الكتلة الحيوية [17].

### • الحفز متعدد الوظائف

غالبًا ما يخضع تحول الكتلة الحيوية إلى مواد كيميائية ووقود لتفاعلات متعددة الخطوات، قد يتطلب كل منها محفزًا مميزًا. يمكن ضبط محفزات الزيوليت بدقة باستخدام المواقع النشطة المدمجة للسماح بالتفاعلات متعددة الخطوات التي تحدث بطريقة "وعاء واحد" على سبيل المثال، يحتوي الزيوليت Sn - Al - beta على كلا من مواقع حمض Brønsted و Lewis بسبب وجود كل من  $Sn^{IV}$  و  $Al^{III}$  على التوالي، والتي يمكن استخدامها للتحفيز التعاوني للتحويل متعدد الخطوات لـ 3، 1 - ثنائي دروكسي أسيتون إلى إيثيل لاكتات. خلال هذا التفاعل متعدد الخطوات سرعت مواقع حمض Brønsted Al تحفيز ثنائي هيدروكسي أسيتون لتشكيل البيروفيك. أدى الأدهيد ومواقع حمض لويس إلى تحفيز تحول هيدريد الأدهيد البيروفيك إلى لاكتات الإيثيل مع الإيثانول. وبالمقارنة مع-Sn-beta التي تحتوي على مواقع حمض لويس فقط، فإن مواقع حمض Brønsted في ثنائي الوظيفة Sn-Al-beta سهلت خطوة تحديد معدل تحفيز ثنائي هيدروكسي أسيتون، مما أدى إلى ارتفاع معدل إنتاج لاكتات الإيثيل القياسي (2،113 جم كجم - البيتا 1) علاوة على ذلك، أظهر استخدام خليط فيزيائي من Sn-beta و Al-beta إنتاجية متوازنة من اللاكتات، مما يدل على وجود تأثير تعاوني بين Brønsted و مواقع حمض لويس في Sn-Al-beta [17].

### • خلايا الوقود

خلية الوقود هي جهاز كهروكيميائي يحول الطاقة الكيميائية المنبعثة من أكسدة الوقود إلى طاقة كهربائية، كونها مصدر طاقة ممتازة لتطبيقات السيارات. يتضمن عمل خلايا الوقود العديد من العمليات الكهروكيميائية والمواد المكونة. نظرًا لقدراتها التحفيزية والامتصاص والفصل الفائقة، يمكن استخدام الزيوليت ليس فقط كمحفزات للإنتاج الفعال للوقود (مثل الهيدروجين والميثانول) ولكن أيضًا كمادة مكونة للخلايا (مثل الأقطاب الكهربائية والأغشية). يعتبر الهيدروجين أحد أهم أنواع الوقود لخلايا الوقود. تنتج طرق توليد الهيدروجين التقليدية، مثل إعادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي، كمية ملحوظة من الشوائب مع  $H_2$  مثل ثاني أكسيد الكربون، والتي يمكن أن تسمم الأقطاب الكهربائية في خلايا الوقود [17].

يعتبر التحويل المباشر للميثان إلى الميثانول درجة حرارة عالية واعدة بديل لإنتاج الميثانول، ولكنه يمثل تحديًا كبيرًا لأن الميثانول أسهل في الأكسدة من الميثان. أظهرت مركبات الزيوليت ذات التبادل المعدني الانتقالي إمكانات كبيرة في هذه العملية بسبب مواقعها المعدنية النشطة الفريدة المحصورة في مسام الزيوليت. على سبيل المثال، يمكن أن تعمل مجموعات ثلاثية النواة

$[Cu_3(u-O)^{2+}]$  المحصورة جيدًا في موردينيت الزيوليت بتبادل النحاس (نوع MOR) كمراكز نشطة أحادية الموقع للتنشيط الفعال لروابط C-H في الميثان وتحويلها اللاحق إلى ميثانول، جاء النشاط التحفيزي الاستثنائي لتحويل الميثان إلى ميثانول منخفض درجة الحرارة على بيتا متبادل بالحديد.

إلى جانب كونها محفزات لإنتاج الوقود، يمكن أيضًا استخدام الزيوليت لبناء خلايا الوقود. على سبيل المثال، يمكن استخدام المحفزات النانوية ZSM-5 المزينة بـ  $CeO_2$  لصنع أقطاب كربون زجاجية معدلة من  $CeO_2 / ZSM-5$  للأكسدة الكهروكيميائية للميثانول. أظهر  $CeO_2 / ZSM-5$  نشاطًا كهربائيًا أعلى بثلاث مرات تقريبًا من محفز Pt التجاري نتيجة للتشتت الجيد للبلورات النانوية  $CeO_2$  على مساحات سطحية كبيرة من ZSM-5 [17].

هناك مجموعة أخرى من استعمالات الزيوليت في العديد من الصناعات كصناعة الورق والبلاستيك والصناعات الكيماوية وغيرها من المجالات... إلخ.

- [1] Szerement, J., Ambrożewicz-Nita, A., Kędziora, K., & Piasek, J. (2014). Use of zeolite in agriculture and environmental protection. A short review. Department of Physical Chemistry of Porous Material 781. 172-177.
- [2] Ghanbari M., Ariafar S.( 2013). The effect of water deficit and zeolite application on Growth Traits and Oil Yield of Medicinal Peppermint (*Mentha piperita* L.), *Int.J.Med.Arom.Plants*, 3(1). 33-39.
- [3] Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. & Filizova, L.D., (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Ltd., England. 295 pp.
- [4] Derakhshankhah, H., Jafari, S., Sarvari, S., Barzegari, E., Moakedi, F., Ghorbani, M., ... & Tayebi, L.( 2020). Biomedical applications of zeolitic nanoparticles, with an emphasis on medical interventions. *International journal of nanomedicine*. 15. 363.
- [5] Pan, M., Omar, H. M., & Rohani, S. (2017). Application of nanosize zeolite molecular sieves for medical oxygen concentration. *Nanomaterials*, 7(8), 195.
- [6] Contin, M.; Miho, L.; Pellegrini, E.; Gjoka, F.; Shkurta, E. (2019). Effects of natural zeolites on ryegrass growth and bioavailability of Cd, Ni, Pb, and Zn in an Albanian contaminated soil. *J. Soils Sediments*.19. 4052–4062.
- [7] Wei-yu Shia, Hong-bo Shaoa,, Hua Li, Ming-an Shao, Sheng D. (2009).Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 170. 1–6.

- [8] Chen Z.S., G.J. Lee, J.C. Liu (2000) The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere* 41. 235–242.
- [9] Boros-Lajszner, E.; Wyzkowska, J.; Kucharski, J. (2018). Use of zeolite to neutralise nickel in a soil environment *Environ. Monit. Assess.* 190. 54.
- [10] Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., & Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 7(5). 196-221.
- [11] Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 280. 309-314.
- [12] Kocasoy, G. , Sahin, V. (2007). Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering.* 42.
- [13] Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., Alvarez P.J.J. (2001). Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi – component ionic exchange. *Water Research*, 35 ,2, 373 – 378.
- [14] Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003). Low cost adsorbents, *J. Haz. Mat.* B97, 219.
- [15] Nwafulugo, F. U. (2014). Application Of Zeolite 4a – Metakaolin Matrix For The Removal Of Some Heavy Metals From Crude Oil Tank Farm Wastewater, PhD Thesis, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria, 225 p.

- [16] Alice, A. O.( 2013). Removal Of Vanadium From Industrial Wastewater Using Surface Modified Eccalite. Master Thesis, Tshwane University Of Technology , South Africa, 105 p.
- [17] Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. Chem. 3(6). 928-949.
- [18] Domínguez, I. A. C., Abdellaoui, Y., Abatal, M., & Patiño-Carachure, C.( 2018). Characterizations and Industrial Applications for Cement and Concrete Incorporated Natural Zeolite. In Zeolites and Their Applications. IntechOpen.
- [19] Najimi M, Sobhani J, Ahmadi B, Shekarchi M.(2012) An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. Construction and Building Materials. 35.1023-1033.
- [20] Ahmadi B, Shekarchi M.(2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites. 32.134-141.
- [21] Markiv T, Sobol K, Franus M, Franus W.(2016). Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite. Archives .of Civil and Mechanical Engineering. 16.554-562.
- [22] Valipour M, Pargar F, Shekarchi M, Khani S.(2013). Comparing a natural pozzolan, zeolite, to metakaolin and silica fume in terms of their effect on the durability characteristics of concrete: A laboratory study. Construction and Building Materials. 41.879-888.
- [23] Bukowska M, Pacewska B, Wilińska I.(2004). Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate

corrosion of cement mortars: I. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium Cement and Concrete Research. 34.759-767.

[24] Mohseni E, Tang W, Cui H.(2017). Chloride diffusion and acid resistance of concrete containing zeolite and tuff as partial replacements of cement and sand. Materials. 10.1-15.

[25] Małolepszy J, Grabowska E. (2015). Sulphate attack resistance of cement with zeolite additive. Procedia Engineering. 108.170-176.

[26] Valipour M, Shekarchi M, Arezoumandi M. (2017). Chlorine diffusion resistivity of sustainable green concrete in harsh marine environments. Journal of Cleaner Production.142.4092-4100.

[27] Valipour M, Yekkar M, Shekarchi M, Panahi S.(2014). Environmental assessment of green concrete containing natural zeolite on the global warming index in marine environments. Journal of Cleaner Production. 65.418-423.

[28] ACI Committee 232. (2012). Report on the Use of Raw Or Processed Natural Pozzolans in Concrete. American Concrete Institute.

[29] Figmig, R., & Kováč, M. (2019). Study on utilization of zeolite in concrete precast industry. *Selected Scientific Papers-Journal of Civil Engineering*, 14(1), 93-102.

[30] Kithome, M., Paul, J.W., Lavkulich, L.M. and Bomke, A.A. (1999). Effect of pH on ammonium adsorption by natural Zeolite clinoptilolite. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* .30.1417 – 1430.

- [31] Cardoso, A.M., Horn, M.B., Ferret, L.S., Azevedo, C.M.N. and Pires, M.( 2015). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* .287. 69 – 77.
- [32] Hardi, G. W., Maras, M. A. J., Riva, Y. R., & Rahman, S. F. (2020). A Review of Natural Zeolites and Their Applications: Environmental and Industrial Perspectives. *International Journal of Applied Engineering Research*, 15(7), 730-734.
- [33] Van Bokhoven Group Research, (2007). Structure-selectivity relationship in zeolite-catalyzed alkylation reactions. In <http://www.vanbokhoven.ethz.ch/research/ndan>. Accessed on 31 July 2013.
- [34] Bronsted, J.N. (1926). The Acid-Basic Function of Molecules and its Dependency on the Electric Charge Type. *Journal of Physical Chemistry* 30.777–790.
- [35] Guisnet, M. and Magnoux, P.( 1989).Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure. *Applied Catalysis*. 54.1-27.
- [36] Ribeiro, F.R., Alvarez, F., Henriques, C., Lemos, F., Lopes, J.M. and Ribeiro, M.F.( 1995). Structure-activity relationship in zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* .96.245-270.
- [37] Weisz, P.B. and Frilette, V.J.(1960). Intracrystalline and

- Molecular-Shape-Selective Catalysis by Zeolite Salts. *The Journal of Physical Chemistry* .64. 382 – 382.
- [38] Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2001). Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites (ADVANCED) STRUCTURE STUDIES) in Handbook of Hydrothermal Technology. pp 315 – 414.
- [39] Csicsery S.M. (1976). In J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington, DC. p. 680.
- [40] Stöcker, M. (2005). Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 82 .257 – 292
- [41] Zhu, X., Liu, S., Song, Y. and Xu. L.( 2005). Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al<sub>2</sub> ratios. *Applied Catalysis A: General*. 288 .134 – 142.
- [42] Weitkamp, J.( 2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131.175 – 188.
- [43] Davis, M.E. (1998). Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* .21 .173 –182.
- [44] Fritz, A. and Pitchon, B..( 1997). The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* .13 .1 – 25.
- [45] Shin, H.K., H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Watanabe and Iwamoto,

M. (1995). Selective catalytic reduction of no by ethene in excess oxygen over platinum ion-exchanged MFI zeolites *Catalysis Today* .26 .13 – 21.

الخاتمة

## الخاتمة العامة

تتمتع الزيوليت بالعديد من المزايا غير المكلفة والصديقة للبيئة، أثبتت هذه المادة فعاليتها في مختلف التطبيقات البيئية والصناعية.

عرضنا في هذا البحث لمحة عامة حول الزيوليت بنوعيه الطبيعي و الصناعي وطرق تحضيره، حيث أن قدرة الامتصاص والتبادل الايوني للزيوليت الطبيعي تختلف عن الصناعي، الذي يمتلك تركيبية وبنية هيكلية وخصائص مصممة لأداء مهمة محددة كما هو عليه الحال بالنسبة لنظائرها التي تحدث بشكل طبيعي، كما تعرفنا على مجالات استعمال الزيوليت الواعدة في الزراعة، إزالة الملوثات من كل (المياه، التربة والهواء)، إضافة الزيوليت الطبيعي في تطبيقات الإنشاءات يتمتع بقدرة عالية على الأداء في تقوية ثبات الإسمنت النهائي أو الخرسانة بإضافة الجرعة المناسبة، بالإضافة إلى مجموعة متنوعة من التطبيقات الطبية، يستعمل أيضاً في العمليات الصناعية كمحفزات، وتحويل الكتلة الحيوية... إلخ.

من جهة أخرى وجدنا أنه ما زال هناك تحديات كبيرة تنتظر الباحثين في اكتشاف أنواع جديدة من الزيوليت لم يتم التعرف عليها من قبل وطرق تحضير جديدة، وتطوير طرق تصنيعه لأجل التحسين من النوعية والكفاءة، تخفيض تكلفة الانتاج والتحكم في فاعلية تطبيقه.

نستنتج أن الزيوليت هو حل واعد في العديد الاستعمالات والمجالات في المستقبل من خلال خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

كما نوصي من خلال هذا البحث بتوسيع طرق تحضير الزيوليت الصناعي من مصادر غير مكلفة مثل:

- الطين.
- الزجاج البركاني.
- البوكسيت عالي السيليكا.
- الصخر الزيتي.
- المخلفات الناتجة عن الاحتراق مثل رماد الفحم و رماد حرق النفايات الصلبة.

## الملخص

الزيوليت عبارة عن مواد صلبة مسامية من سليكات الألمنيوم، له نوعين طبيعي و اصطناعي.

من أهم طرق تحضير الزيوليت صناعيا هي طريقة التبلور. للزيوليت استعمالات عديدة في مجالات متنوعة منها: كمحفزات في الصناعة، الزراعة، التطبيقات الطبية، تحويل الكتلة الحيوية، البناء، إضافة الى امتصاص المعادن الثقيلة والسامة من المياه و التربة و إزالة تلوث الهواء، وهذا راجع لخصائصه الفيزيائية و الكيميائية. كما يمكن تحسين و اكتشاف طرق جديدة لتصنيع الزيوليت في المستقبل و البحث عن مجالات أخرى للاستعمالات.

**الكلمات المفتاحية:** الزيوليت، الزيوليت الطبيعي، الزيوليت الصناعي، المواد المسامية، المحفزات، الامتصاص.

## Résumé:

Les zéolites sont des matériaux solide poreux de silicate d'aluminium, ont deux types: naturels et synthétiques.

La méthode la plus importante de préparation industrielle de zéolite est la cristallisation. Les zeolites ont des nombreuses utilisations dans une variété de domaines : comme catalyseurs dans l'industrie, l'agriculture, les applications médicales, la conversion de la biomasse, la construction, ainsi que l'absorption des métaux lourds et toxiques de l'eau et du sol et l'élimination des polluants atmosphérique, cela est dû à ses propriétés physiques et chimiques.

Il peut également améliorer et découvrir de nouvelles techniques de fabrication et de chercher d'autres domaines d'applications.

**Mots-clés :** zéolite, zéolite naturelle, zéolite synthétique, matériaux poreux, catalyseurs, absorption.

## Abstract

Zeolite is a solid porous aluminum silicate material, of two types, natural and synthetic.

One of the most important methods of preparing zeolite industrially is the crystallization method. Zeolite has many uses in a variety of fields, including: as catalysts in industry, agriculture, medical applications, biomass conversion, construction, in addition to absorbing heavy and toxic metals from water and soil and removing air pollution. for its physical and chemical properties.

The discovery of new ways to manufacture zeolite in the future and search for other areas of uses.

**Keywords:** zeolite, zeolite natural, synthetic zeolite, porous materials, catalysts, Adsorption.