

سمات الهياكل الزيوليتية حسب تصنيفها وتركيبها.

Kazan State University of Architecture and Engineering

م.حمزه عبدالملك قيس

ماجستير هندسه مدنيه فسم هندسه المواد الخرسانيه

البريد الالكتروني: hamza.qais@mail.ru

Hamzah Abdulmalek Qais

الزيوليت **Zeolite** عباره عن اطار من سيليكات الالومنيوم على شكل هيكل يحوي تجاويف مترابطه وهذه التجاويف تحتلها الكاتيونات من العناصر المختلفه اضافه الى جزيئات الماء وهذه العناصر والجزيئات لهما القدره على ازالة وامتصاص هيكل الزيوليت عن طريق التبادل الأيوني والجفاف العكسي من دون حدوث اي تدمير في هيكل الزيوليت(1-5).

مايميز هيكل الزيوليت هو وجود فتحات وقنوات وكذلك تجاويف على مستوى الشعيرات البلوريه وهذا مايفسر تفرد الزيوليت بالخصائص التاليه :

1- التأثير بالمنخل الجزيئي **molecular sieve effect**.

2- قدرته على التبادل الايوني عاليه **ion-exchange**.

3- قدرته على الامتصاص عاليه **sorption**.

4- قدرته على التحفيز عاليه **catalytic ability**.

ملاحظه:

مصطلح الزيوليت هو مصطلح اغريقي والتي تعني حجر مغلي (زيو- مغلي و ليت- حجر)

احدى السمات التي تميز التركيب الهيكلي للسيليكات هو ان كل رباعي الاوجه من $(SiO_4)^{4-}$ يرتبط بمساعدة ايونات الاوكسجين المشتركه مع رباعيات الاوجه(الاسطح) الاخرى في سلسله لانهايه من الاطر ثلاثية الابعاد. كما ان انقسام اي ذرة اكسجين بين اثنين من رباعي الاوجه المتجاوره تبقي اطر تلك الاسطح متعادله كهربائيا. الهياكل البلوريه المعدله من السيليكون يمكن ادراجها تحت الاطر السيليكاتيه.

في الاطر الالومينوسيليكاتيه يتم استبدال جزئ اكسيد السيليكون باكسيد الالومنيوم $(AlO_4)^{5-}$ وهذا مايفسر التقارب القوي في الخصائص لأيون السيليكون Si^{4+} وايون الالومنيوم Al^{3+} ونتيجة لذلك الاستبدال يبقي ايون واحد من ايونات اكسيد الالومنيوم $(AlO_4)^{5-}$ غير مرتبط وهذا الايون السالب يتم تعويضه من قبل الكاتيونات.

ملاحظه:

الكاتيونات التي تقوم بتعويض ايون اكسيد الالومنيوم السالب هي الكاتيونات الاكثر شيوعا من الفلزات القلويه والفلزات القلويه الترابيه(الارضيه) — $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ وغيرها.

الكاتيونات الموجودة في قنوات الزيوليت من السهل تعويضها او استبدالها ولذلك تسمى بكاتيونات التبادل، وذلك خلافا لذرات كل من السيليكون والالومنيوم التي لا يمكن تعويضها او استبدالها في الظروف العادية وتسمى بذرات رباعي الواجه او بالذرات الهيكلية.

المعادن التي تنتمي الى الاطار الالومينوسيليكاتي مثل الفلدسبار والزيوليت وغيرها، تمتلك نمط بناء عام من البنية البلورية على شكل اطار (هيكل) حيث نسبة $O/(Al+Si)$ دائما تساوي 2، وهذه المعادن تختلف باختلاف الملامح الثانويه والتي تعطي المعدن خصائصه المتعدده. تجدر الاشاره الى ان الانتقال التدريجي من هيكل اكثر انغلاقا وجمودا (كما هو في معدن الفلدسبار) الى هيكل اكثر انفتاحا ومرونه (كما هو في معدن الزيوليت) تتم عن طريق الزيادة في خصائص التبادل الايوني.

في الهياكل الالومينوسيليكاتيه لا يمكن لأثنين من اكسيد الالومنيوم رباعي الواجه ان يتحد مع ايون الاوكسجين المشترك. لذلك في بنية الزيوليت الاكثر بساطه ومع تساوي الاسطح لكل من محتوى رباعي (SiO_4) و (AlO_4) يحدث عملية تناوب مستمر فيما بينهما، وتعتبر هذه الملاحظه مهمه في تمييز سلوك الزيوليت في المواد الرابطه (الاسمئتيه) حيث ان الزيوليت المتحلل في النظم الاسمئتيه عند التصلب يمكن ان يورد مجموعات معزوله من (SiO_4) و (Si_2O_7) وغيرها.

جدول 1. بعض من اتواع الزيوليت الطبيعي ونوع الهيكل المكون له

نوع الزيوليت	الصيغه الكيميائيه البلوريه	كثافة الهيكل, جم/سم ³	الصلابه بالنسبه للوزن	قياس المسامات (الفتحات) للفتحات الاصليه
الهياكل التي تبني من سلسله واحده من رباعي الحلقات (نوع 4)				
أنالسيم	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})16H_2O$	1.85	5.5	0.26
الومونايت	$Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48})16H_2O$	1.77	3.5-3	0.46x0.63
الهياكل التي تبني من سداسي الحلقات (نوع 6 و نوع 6-6)				
الشابازايت	$Ca_2(Al_4Si_8O_{24})12H_2O$	1.45	4.5	0.42
الفاجازايت	$Na_{20}Mg_8Ca_{12}Si_{132}O_{384})295H_2O$	1.27	5	0.36x0.52
الهياكل من نوع 4-1 او T_5O_{10}				
السكولي سايت	$Ca_8(Al_{16}Si_{24}O_{80})24H_2O$	1.75	5	0.26x0.39
التامسوناييت	$Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80})24H_2O$	1.76	5.5	0.26x0.39
الهياكل من نوع 5-1 او T_8O_{16} مجموعة الماردينايت				
الماردينايت	$Na_3KCa_2(Al_8Si_{40}O_{96})28H_2O$	1.70	4-3	0.67x0.70
الايبيستيبيات	$Ca_3(Al_6Si_{18}O_{49})16H_2O$	1.76	4.5-4	0.32x0.53
الهياكل من نوع 4-1 او $T_{10}O_{20}$ مجموعة الهولانديت				
الهولانديت	$(NaK)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72})24H_2O$	1.69	4-3.5	0.44x0.72
الكليوبتيلوبيت	$(NaK)_6(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$	1.71	-	0.44x0.72

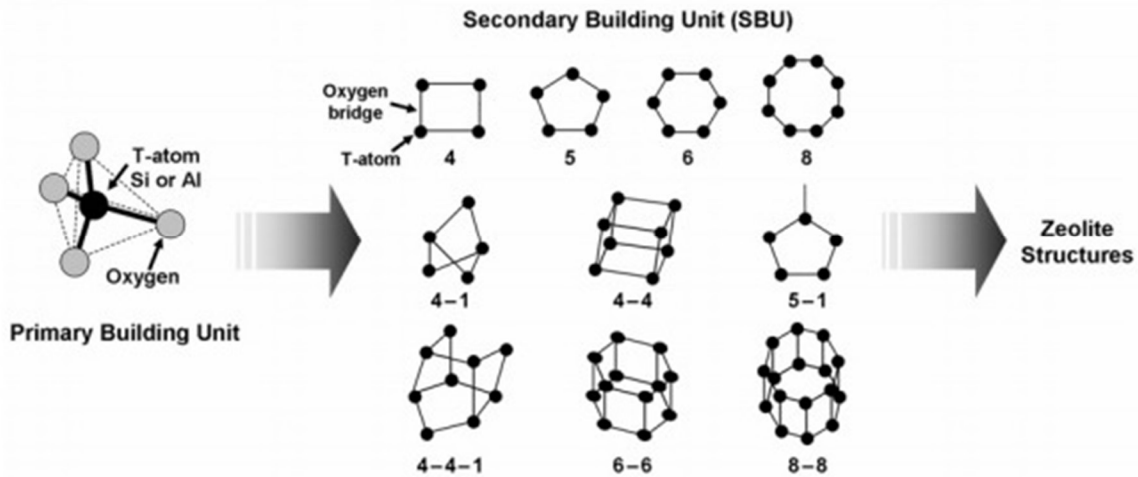
ملاحظه:

التعادل في محتوى السيليكون والالومنيوم ذات الواجهه الرباعيه في بنية(هيكل) الزيوليت تتميز بها فقط بعض المعادن من اكثر من 50 نوع من المعادن الطبيعيه و100 نوع من المعادن الاصطناعيه. الزيوليت الذي يحتوي على نسبه عاليه من السيليكا هو من اكثر الانواع شيوعا في الطبيعه ونسبة السليكون الى الالومنيوم فيه $Si/A > 3$ اكثر من 3 ومن اهم هذه الانواع الكليوبتيلوليت, الهولانديت و المورديت.

لقد كانت هناك العديد من المحاولات لتفسير عدد من خصائص الزيوليت والتي استخدمت فيها فقط الهياكل الاساسيه لكل من السيليكون والالومنيوم ذو الاربعة اوجه اضافة الى اكسيد التيتانيوم TiO_4 ولكن تلك المحاولات لم يكتب لها النجاح كما انه لم يوجد تصنيف جيد لتلك الخصائص الى ان تم ادخال وحدات الهياكل الثانويه (**secondary building unites**). تجدر الاشاره ان الهياكل الشعيريه للسليكات متنوعه جدا ولذلك يصعب اعطاء الوصف الصحيح لها حيث ان تنظيم الميزات التي تنفرد بها تلك الهياكل يمكن فقط لأكبر وحده من الهياكل الثانويه والتي تكونت من اعداد غير كبيره من رباعي الاسطح TiO_4 .

في عام 1967 اقترح العلم ماير وحدات هياكل ثانويه شبيهه بتلك الوحدات التي تستخدم في بناء اللبناات وتلك الوحدات من اللبناات تجتمع لتشكّل هيكل الزيوليت .

من خلال الشكل 1 يلاحظ انه يمكن وصف هيكل واحد من هياكل الزيوليت باستخدام وحدات الهياكل الثانويه على شكل رباعي الحلقات من رباعي الاسطح لكل من (SiO_4) و (AlO_4) وهذه الهياكل تشبه الى حد كبير تلك الموجوده في الفلدسبار. (5-6)



شكل 1. بناء هيكل الزيوليت من وحدات الهياكل الثانويه المختلفه

يستخدم سداسي الشكل وكذلك الحلقات المربعه اضافة الى المنشور لوضع صورته تقريبه للزيوليت ذو الهيكل الفضفاض(اكبر حجما)

ملاحظه:

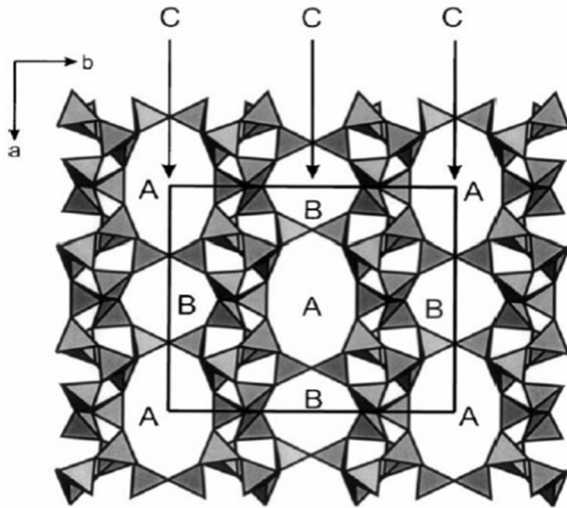
يتم تبويب الزيوليت الطبيعي والاصطناعي طبقا لوحدة الهياكل الثانويه الى مجموعات و كل مجموعه من هذه المجموعات تحوي شعيرات (صبغات) وبنفس تلك السمات التي تربط رباعي الاسطح TiO_4 حيث ان توزيع السيليكون والالومنيوم لا يؤخذ بعين الاعتبار في هذه الحاله.

الصورة الهندسيه لوحدة الهياكل الثانويه للزيوليت بنيت بطريقة ان ايونات كل من السيليكون والالومنيوم تقع في زوايا تلك الاشكال (لاحظ الشكل 1) من الملاحظ ان ايونات الاكسجين لم تعرض في تلك الاشكال ولكن تلك الايونات تتخذ موقعا ما في الجزء الاوسط الذي يربط الازواج المجاوره لأوكسيد التيتانيوم TiO_4 .

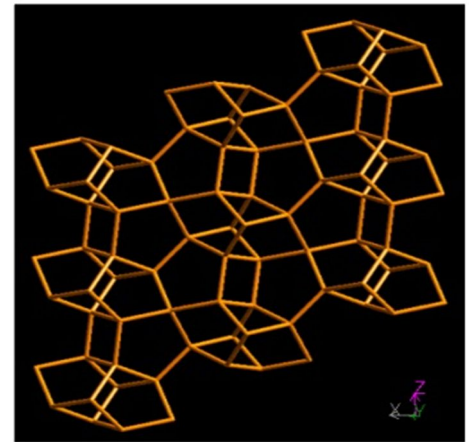
قراءة بنية الزيوليت تبين ان من وحده 1-4 (لاحظ الشكل 1) تبنى هياكل كل من النتروليت **Natrolite**, والتامسونيت **Thomsonite** اضافة الى السكولي سايت **Scolecite**. ومن وحده 1-5 تبنى هياكل الموردينايت **Mordenite**, الايبستيبيات **Epistilbite**, وغيرها.

من وحده 1-4-4 تبنى هياكل كل من الهولانديت **Heulandite** والستيبليت **Stilbite**. اما بالنسبه للهياكل الاخرى فانها تتكون من عدة وحدات من وحدات الهياكل الثانويه مثلا 4-6, 4-8 والتي تعتبر اكثر تعقيدا من الوحدات الثانويه الاخرى.

صيغة 1-4-4 المرتبطه في طبقة هيكل الكلينوبيتيلوليت **clinoptilolite** مبين في شكل 2.



شكل 3. نموذج رباعي الاسطح يبين مواقع كل من السيليكون والالومنيوم في هياكل الزيوليت



شكل 2. ترابط وحدات $T_{10}O_{20}$ في اطار هيكل الكلينوبيتيلوليت (6)

من الشكل 3 يتضح ان ذرتا كل من السيليكون والالومنيوم تقع في مراكز رباعي الاسطح بينما ذرات الاكسجين تتخذ مواقع في قمم تلك الاسطح.

عند استبدال ايون السيليكو Si^{4+} بأيون الالومنيوم Al^{3+} يلاحظ تماثل واسع في هيكل الزيوليت الانبوني مع

عدد من العناصر الاخرى.

العالمان بريقا (5) و باريرا (6) بينا ان من السهل استبدال السليكون والالومنيوم في الزيوليت بالجرمانيوم Ga والهليوم Ge على التوالي. وهذا التماثل في الاستبدال معروف في السليكات والالومنيات وكذلك في سيليكات الالومنيوم الاخرى كون موقع الجرمانيوم والهليوم في الجدول الدوري هو الاقرب الى السليكون والالومنيوم . على الرغم ان الحديد و بعض العناصر الارضية النادرة اضافة الى البورون لهما القدره على استبدال و شغل امكنة السليكون والالومنيوم لكن تلك القدره معروفه فقط عند الارتباط مع الهياكل غير الزيوليتيه وليس مع هيكل الزيوليت.

ملاحظه:

لا توجد الى الان ادله مقنعه في امكانيه استبدال كاتيونات هيكل الزيوليت ب $B^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}$. توجد هناك معلومات متناقضه حول امكانية ادخل عنصر الفوسفور في اطار الزيوليت.

قام العالم تشيليشف (8,7) بتحديد البولي انيون¹ على طول الالومينوسيليكات الطبيعيه في اطار الزيوليت والذي يشمل اطارات (هياكل) كل من سيليكات البيريليوم, سلكات فوسفات الالومنيوم , سيليكات التيتانيوم اضافة الى سيليكات الزركونيوم كما هو مبين في جدول2.

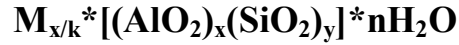
جدول2. الهياكل البولي انيونيه الطبيعيه لأنواع الزيوليت المختلفه

مثال	شحنة الاطار	تركيب الاطار
$Na_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_3]*2H_2O$	$(SiO_2)_n \rightarrow [(AlO_2)_x(SiO_2)_{n-x}]^{-x}$	الالومينوسيليكات
$Na_2[(BeO_2)(SiO_2)_2]*2H_2O$	$(SiO_2)_n \rightarrow [(BeO_2)_x(SiO_2)_{n-x}]^{-2x}$	سيليكات البيريليوم
$(Na_2Ca_5)[(AlO_2)_{10}(PO_2)_5(H_3O_2)_6(SiO_2)_3]*8H_2O$	$(SiO_2)_n \rightarrow [(AlO_2)_n(PO_2)_g(SiO_2)_{h-(3+g)x}]$	سلكات فوسفات الالومنيوم
$(Na_2Cl)[(TiO_2)(SiO_2)]*2H_2O$	$(SiO_2)_n \rightarrow [(TiO_2)_x(SiO_2)_{n-x}]^{-2x}$	سيليكات التيتانيوم
$(Na_2Cl)[(ZrO_3)(SiO_2)_3]*2H_2O$	$(SiO_2)_n \rightarrow [(ZrO_3)_x(SiO_2)_{n-x}]^{-2x}$	سيليكات الزركونيوم

بالنظر الى تركيب الزيوليت وكذلك امكانية استبدال ايوناته (السليكون والالومنيوم) لانبالغ ان قلنا ان الزيوليت يقترب من الكمال اذا ما قارنا ذلك بتركيب المواد الاخرى.

1- البولي انيون polyanion هو الانيون الذي يمتلك اكثر من شحنة سالبه.

الصيغة العامة للزيوليت هي:



حيث ان :

M- كاتيون تكافؤه K

n- عدد جزيئات الماء

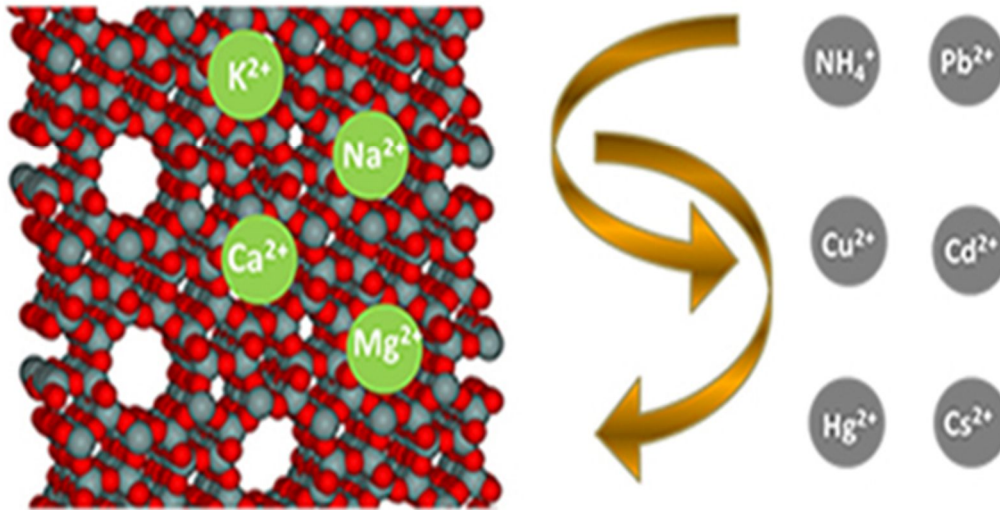
x/y - نسبة الالومنيوم الى السيليكون وتختلف باختلاف الهيكل وقيمتها من 1 الى 5.

يتبين لنا مما سبق ان الملامح المميزه لهيكل الزيوليت تحدد عن طريق البنية المساميه اضافته الى الفجوات اضافة والقنوات الناشئه والتي تفسر استبدال ايون السيليكون Si^{4+} بأيون الالومنيوم Al^{3+} الى الحاجه في تعويض شحنة الهيكل السالبه بكاتيونات التبادل وهي - Na^+, K^+, Ca^{2+} . شكل 4

نسبة **Si/Al** في الزيوليت الاصطناعي عالي السيليكون تقترب من الانهايه. اما بالنسبه للزيوليت الطبيعي فان هذه النسبة تتراوح من 1 الى 5 طبقا للمجموعات التي ينقسم منها الزيوليت (جدول 2).

بالنسبه لخاصية الامتصاص اضافه الى ميزة التأثير بالمنخل الجزيئي للزيوليت فيتم تحديدهما عن طريق فاعلية قطر (جدول النوافذ)المسامات) اضافه الى حجم المساحة الحره داخل البلورات الفضائيه طبقا لتصنيف الزيوليت الطبيعي (3 و 4)

CATION EXCHANGE



شكل 4. نموذج هيكل الزيوليت مع كاتيونات التبادل التي تعوض شحنة هيكل الزيوليت السالبه

جدول 2. مجموعات الزيوليت الطبيعيه طبقا لنسبة Si/Al (8)

اسم المجموعه	Si/Al	اسم الزيوليت
عالية السيليكون	>3	الكلينوبتيلوبيت, الماردينايت, الموردينايت
المتوسطه	3-2	الفوجازيت, الشابازيت. الفيليبسايت
عالية الألومنيوم	<2	السكولي سايت, الناترولايت, التامسوناييت

جدول 3. تصنيف الزيوليت الطبيعي حسب قطر المسام (8)

التصنيف	حجم النوافذ, nm	اسم الزيوليت
واسعة المساميه	>0.5	الفاجازيت, الأفريتاييت
متوسطة المساميه	0.43-0.35	الشابازيت, الموردينايت, الكلينوبتيلوبيت
ضيقة المساميه	0.26	الفيليبسايت, الومونايت, أنالسيم

جدول 4. تصنيف الزيوليت الطبيعي حسب حجم المساحة الحره داخل البلورات الفضائيه (8)

التصنيف	حجم المساحة الحره, %	اسم الزيوليت
فضفاضه	>40	الفاجازيت, الشابازيت, الكمينايت
متوسطه	40-30	الهولاندايت, الكلينوبتيلوبيت, الومونايت, الارينايت
ضيقة	<30	أنالسيم, الناترولايت

المراجع:

- (1) Mineralogical encyclopedia/ed. by K. Frey: TRANS. angl. — L.: Nedra,511p.
- (2) Betehtin A. G. Publisher: Publishing House Of Geological Literature.956p.
- (3) Godovikov A. A. Mineralogy-M., "Nedra".559p.
- (4) Kostov I Mineralogy.Publisher: Moscow: Mir.559p.
- (5) Breck D.N. Zeolite molecular sieves, Publisher: Moscow: Mir.781p.
- (6) Barrer R. Hydrothermal chemistry of zeolite, Publisher: Moscow: Mir.420p.
- (7) Chelishchev N.F ion-exchange properties of the minerals, M Science.174p.
- (8) Chelishchev N.F, Berenstein B.G, Volodin V.F Zeolites - a new type of mineral raw materials.174p.