

مقال بحثي

Preparation of Nanosilica and Nanosilicone from Glass Wastes

تحضير السيلكا النانوية والسيلكون النانوي من النفايات الزجاجية

SJSI

المؤلفون:

عبدالرزاق حمال

الجهات: كلية الهندسة الكهربائية والالكترونية، جامعة حلب_سوريا.

التواصل: hammal1986@gmail.comتاريخ التقديم: 1 آب 2023
تاريخ القبول: 22 تشرين الأول 2023

ABSTRACT

In this research, both silica and silicon were prepared in nanoscale using glass waste, given the wide range of industrial applications covered by these materials, especially in the field of electronics and clean energy generation systems. Preparation process included several sequential stages that began with collecting samples of crushed glass and treating them physically (grinding, granular sorting), mixing granulated crushed glass with NaOH in a ratio (1:1) (1:2) (1:3), then treatment in a laboratory furnace at different temperatures (800–900–1000)°C, the next step was treated the sample with diluted HCl 1:1 with heating to 60°C to isolate the silica, then it was treated at 900°C for 30min to form SiO₂ nanoparticles with a yield of 68%, and a purity of up to 99.5%. The resulting silica (SiO₂) was characterized by XRD and AFM techniques. Results of the two- and three-dimensional images captured by AFM showed the formation of silica nanotubes, and the surface roughness was Ra = 78 nm. Silicon nanoparticles were also prepared from silica by mixing it with magnesium powder in a ratio of (SiO₂:Mg) (1:2), then treated at different temperatures (700–750–800–900)°C for two hours, followed by treatment with diluted HCl, treated finally with 5% HF to get rid of the associated secondary compounds and obtain silicon with a yield of 90% upon treatment at 800 °C, which is consistent with previous studies, as the treatment to a higher temperature causes an increase in the byproduct, the analyzed by XRD and AFM techniques proved that silicon nano structure was formed , surface roughness was Ra = 286 nm. Compared to previous studies, research presented a promising; low-cost, high-yield method using an industrial waste of glass, The purity of the obtained compounds is comparable to those prepared by other techniques, which are more expensive and difficult.

Keywords: Nano-Silica– Magnesiothermic Reduction–glass waste.

الملخص

تم في هذا البحث تحضير كل من السيلكا والسيليكون بالمقاس النانوي بالاستفادة من النفايات الزجاجية، نظراً للمجال الواسع من التطبيقات الصناعية التي تغطيها هذه المواد وخاصةً في مجال الالكترونيات وأنظمة توليد الطاقة النظيفة. شملت عملية التحضير عدة مراحل متسلسلة بدأت بجمع عينات من الزجاج المكسر ومعالجتها فيزيائياً (طحن، فرز بحسب الاحجام الحبيبية)، مزج الزجاج المطحون مع NaOH بنسب (1:1)، (2:1) (3:1)، ثم عولج حرارياً في فرن مخبري عند درجات حرارة مختلفة (800-900-1000)°م، ثم تم معالجة العينة بمحلول HCl الممدد بنسبة 1:1 مع التسخين للدرجة 60 °م لعزل السيلكا، ثم معالجتها عند الدرجة 900°م لمدة 30 دقيقة لتشكيل بنى نانوية من SiO₂ بمردود 68%، ونقاوة تصل إلى 99.5%، تم توصيف السيلكا الناتجة (SiO₂) بتقنية XRD و AFM حيث بينت نتائج الصور ثنائية وثلاثية الأبعاد الملتقطة بواسطة AFM تشكل أنابيب نانوية من السيلكا وكانت قيمة خشونة السطح Ra تساوي 78 نانومتراً تم تحضير السيليكون النانوي من السيلكا بمزجها مع بودرة المغنيزيوم بنسبة (1:2): (SiO₂:Mg) ثم المعالجة عند درجات حرارة مختلفة (700-750-800-900)°م لمدة ساعتين، تليها معالجة بـ HCl الممدد ثم بمحلول HF تركيزه 5% للتخلص من المركبات الثانوية المرافقة والحصول على السيلكون بمردود 90% لدى المعالجة عند 800°م وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة حيث إن المعالجة لدرجة حرارة أعلى من الدرجة 800°م يسبب تشكل زيادة من النواتج والمركبات الثانوية، وأثبتت التحاليل بتقنية XRD، AFM تشكل بنية نانوية من السيليكون وكانت خشونة السطح Ra تساوي 286 نانومتر. بالمقارنة مع الدراسات السابقة فقد قدم البحث طريقة واعدة منخفضة التكلفة مرتفعة المردود باستخدام مخلف صناعي هو الزجاج المكسر، وإن نقاوة المركبات التي تم الحصول عليها تضاهي تلك المحضرة بالتقنيات الأخرى الأكثر تكلفةً وصعوبةً.

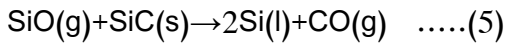
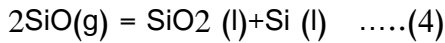
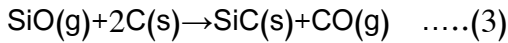
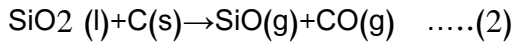
الكلمات المفتاحية: السيلكا النانوية-الارجاع المغنيزي الحراري - النفايات زجاجية.

المقدمة Introduction

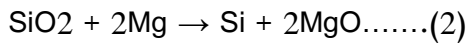
اكتسبت جسيمات السيلكا النانوية اهتماماً واسعاً لما تتمتع به من مواصفات فريدة فهي ذات سطح نوعي كبير، وتتمتع بثبات فيزيائي وكيميائي كبير، وسميتها منخفضة. هناك نوعين رئيسيين من السيلكا هما السيلكا غير المتبلورة والسيلكا البلورية، تستخدم السيلكا غير المتبلورة في صناعة البلاستيك، والمطاط، ومستحضرات التجميل، والبصريات، والطلاء، والحراريات، وغيرها، أما الشكل البلوري للسيلكا يستخدم على نطاق واسع في صناعة الزجاج والسيراميك ومواد البناء المتعددة وغيرها [1-6]. تتواجد السيلكا في عدد كبير من المواد المصنعة والخامات الطبيعية والنفايات الصناعية، فهي تشكل نسبة تزيد عن 94% من رماد قشور الأرز، 55-99% من الكوارتز والرمل، 93-99% من الألوفين (خام طبيعي يتكون من سيليكات المغنيزيوم والحديد)، 52-60% من الرماد البركاني، بالإضافة لنسب متباينة في الخامات العضارية والنفايات الناتجة عن

الصناعات الكيميائية المتعددة مثل الرماد المتطاير وغبار الاسمنت والنفايات الزجاجية والركام وغيرها [7]. تم اجراء دراسات متعددة لتحضير السيلكا النانوية تصنف وفقاً لنوعين رئيسيين هما التحضير في الطور الرطب والتحضير في الطور البخاري، يتفرع عن الطريقتين السابقتين العديد من تقنيات التحضير مثل تقنية الصول-جل (Sol-gel)، الترسيب الكيميائي، التحلل الحراري المائي وغيرها [8، 9]. تعتبر تقنية الصول-جل (Sol-gel) الطريقة الأكثر شيوعاً في انتاج السيلكا النانوية، وتصنف ضمن الطرائق الرطبة في التحضير، وتعتمد على التحلل المائي (حلمهة) للمادة الأولية ثم البلمرة والتكثيف بوجود وسيط حمضي او قلوي. تستخدم سيليكات الصوديوم كمادة أولية لإنتاج السيلكا النانوية بهذه الطريقة، وقد أجريت العديد من الدراسات حول انتاج السيلكا النانوية باستخدام هاليدات السيليكون مثل SiCl₄ أو الكوكسيدات السيليكون مثل رباعي ايتوكسي سيلان Tetraethoxysilane (TEOS) ورباعي ميتوكسي

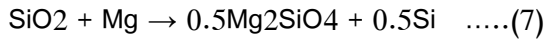
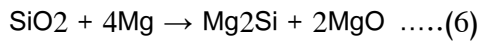
مع الكربون لتكوين أحادي أكسيد السيليكون SiO وأحادي أكسيد الكربون CO كما في المعادلة (2)، يتفاعل أحادي أكسيد السيليكون بعد ذلك مع الكربون لتكوين كربيد السيليكون SiC وأول أكسيد الكربون المعادلة رقم (3)، أو يمكن أن يتكثف أحادي أكسيد السيليكون SiO لتكوين الكوارتز السائل والسيليكون Si(l) . المعادلة رقم (4)، يمكن أن يتفاعل أول أكسيد السيليكون أيضاً مع كربيد السيليكون لينتج السيليكون السائل وغاز أحادي أكسيد الكربون المعادلة رقم (5)



وقد تم استخدام مسحوق المغنيزيوم بدلاً من فحم الكوك كعامل ارجاع الا أن هذا التفاعل يحتاج لدرجة حرارة أقل من التفاعل السابق حوالي 800°C كما في المعادلة رقم (2):^[16]

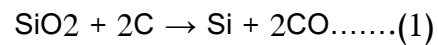


إن مردود التفاعل والنواتج الثانوية تعتمد بشكل كبير على نسبة المزج بين المغنيزيوم و الكوارتز كما في التفاعلات الموضحة بالأرقام (6)، (7):



تعتبر النفايات الزجاجية إحدى المصادر الهامة للسيليكا حيث يتم رمي كميات كبيرة من النفايات الزجاجية باستمرار، كما أشارت الدراسات إلى أن الزجاج المُصنَّع حالياً يحتاج إلى أكثر من 4000 سنة ليتحلل، وفي حال إعادة التصنيع يمكن أن تحل محل نصف المكونات الخام، وتقل نسبة النفايات إلى 80% وكذلك فإن كل 1 طن من مسحوق الزجاج المدور يوفر 1.2 طن من المواد الأولية اللازمة للتصنيع، ويساهم في خفض تلوث الهواء بنسبة تصل إلى 20% وتلوث المياه بنسبة لا تقل عن 50%

سيلان (TMOS) Tetramethoxysilane، وبالرغم من كونها باهظة الثمن أو لها تأثيرات سمية متفاوتة فإنها تستخدم بشكل واسع لكونها تعطي نوعية ممتازة من السيليكا النانوية من حيث النقاء والتجانس الحجمي للجسيمات الناتجة [8-10] تم تحضير السيليكا النانوية بطريقة الطور البخاري انطلاقاً من رباعي كلوريد السيليكون (SiCl_4) بوجود لهب الهيدروجين والأكسجين 1800°C ، كما استخدام رباعي إيتوكسي سيلان TEOS في مرحلة لاحقة لسهولة التعامل معه بالمقارنة مع SiCl_4 [10، 11]. تم مؤخراً اقتراح طريقة واعدة لتحضير جسيمات السيليكا النانوية بنقاوة تتجاوز 99% تتضمن التحلل المائي المباشر بين بخار رباعي كلوريد السيليكون SiCl_4 وبخار الماء عند درجات حرارة منخفضة تتراوح بين $125-300^\circ\text{C}$ ، حيث يعتبر SiCl_4 منتجاً ثانوياً لصناعة البولي سيليكون ويمكن أن يسبب تلوثاً بيئياً شديداً [11] أثبتت الدراسات بأن السيليكا النانوية المحضرة بطريقة الطور البخاري ذات درجة نقاء أعلى وسطح نوعي أكبر وجسيماتها أكثر تناسقاً من حيث التوزيع الحجمي الحبيبي من السيليكا النانوية المحضرة بالطرائق الرطبة المختلفة [11]. استخدمت النفايات الزراعية مثل رماد قشر الأرز في تحضير السيليكا النانوية، بحيث تم ترميد قشر الأرز ثم استخراج السيليكا بمعالجة الرماد بهيدروكسيد الصوديوم ومتابعة التحضير بتقنية الصول-جل لاعطاء جسيمات نانوية بمقاس أصغر من 25 نانومتر [12] تم تحضير السيليكون Si النقي بتفاعل ارجاع لثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 في الكوارتز باستخدام الكربون كعامل مرجع عند درجة حرارة عالية تصل إلى $(1700-2200)^\circ\text{C}$ وفق التفاعل الموضح بالمعادلة رقم (1) [13-15]:



حيث يتم ملء فرن السيليكون التقليدي بمزيج من الكوارتز الصلب وشكل من أشكال الكربون، وعادة ما يكون مزيجاً من الفحم النباتي والفحم الحجري ورقائق الخشب وفحم الكوك، عندما يبدأ الكوارتز بالانصهار يتفاعل $\text{SiO}_2(l)$

كما يلي: حمض كلور الماء HCl 36%، هيدروكسيد الصوديوم NaOH 98%، حمض فلور الماء HF 38% بوردرة مغنيزيوم Mg 98% جميع المواد من انتاج شركة Sigma-Aldrich الالمانية.

طرائق العمل

جمع عينات من نفايات الزجاج وتحليلها

جمعت عينات من الزجاج المكسر من إحدى ورش الزجاج، ثم طحنت بواسطة مطحنة بورسلانية مع كرات طاحنة مختلفة الاحجام وذلك لحجم حبيبي أقل من 100 ميكرون. حدد التركيب الكيميائي للزجاج المطحون باستخدام الأشعة السينية (XRF) وفق الخطوات الآتية: طحن 25 غ من مطحون الزجاج الجاف في مطحنة السحق لمدة 5 دقائق، ثم أخذ 10 غ من الزجاج المطحون ومزج مع 3 غ من مسحوق حمض البور بشكل جيد (يساعد على تشكيل العينة على شكل قرص) ووضع المزيج بقلب من الألمنيوم، ثم ضغطت العينة بقوة حوالي 150 كيلو نيوتن، وبعد عملية الضغط تم الحصول على عينة بشكل قرص دائري بقطر 30 مم وبسماكة 5 مم، ثم نقلت العينة مع الحامل إلى حجرة التحليل. حددت الأطوار باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD الذي يضم فلتر من النيكل وإشعاع Cu K α 1 وطول موجة ($\lambda=1.5405\text{Å}$).

استخلاص السيليكا النانوية ودراسة مواصفاتها

يعتمد مبدأ استخلاص السيليكا على تفكيك الشبكة الزجاجية باستخدام مادة أو مزيج من مواد صاهرة وبوجود درجة حرارة عالية، لذلك فقد تم مزج الزجاج المطحون مع هيدروكسيد الصوديوم كمادة صاهرة مفككة للشبكة الزجاجية وبعدها نسب مزج وزنية تعادل (1:1) (2:1) (3:1) وهي نسب مزج اختيارية في هذا البحث، ثم وضعت المزائج في بوتقة بورسلانية لتعالج حرارياً في فرن كهربائي عند درجات حرارة مختلفة (800-900-1000) °م، وذلك بمعدل تسخين ثابت مقداره عشر درجات في الدقيقة حتى الوصول للحرارة المطلوبة حيث تم تثبيت المعالجة عندها لمدة ساعة وتترك

^{17-18]}تعتمد فكرة البحث على جمع عينات من الزجاج المكسر والنفايات الزجاجية ثم اجراء معالجة كيميائية وحرارية لعزل السيليكا النقية ثم تحضير السيلكون النانوي من السيليكا النقية المعزولة بواسطة الارجاع باستخدام عنصر المغنيزيوم. تبرز أهمية البحث لكون كل من السيليكا والسيليكون من أهم العناصر المستخدمة في الصناعات الحالية، كما ان توافر النفايات الزجاجية المتنوعة التركيب بكميات كبيرة في الأراضي السورية يجعل اجراء دراسة انتاج هذه المواد أمراً ضرورياً ويفتح المجال أمام صناعات ضرورية في سورية.

المواد والطرائق

لتحديد التركيب الكيميائي للسيليكا والسيليكون المحضرين تم استخدام جهاز التحليل بالأشعة السينية التآلفية (XRF)، والذي يعمل بجهد (50 kv)، صنع شركة Panalytical بالتعاون مع جامعة بايروت-ألمانيا، تم دراسة التركيب الطوري والحسابات البلورية باستخدام تقانة حيود الأشعة السينية (XRD)، بفلتر من النيكل Ni، وإشعاع CuK α ، وطول الموجة λ يساوي 1.5405 أنغستروم، يعمل عند (40 كيلو فولت، 20 ميلي امبير) صنع شركة Panalytical بالتعاون مع جامعة بايروت-ألمانيا، استخدم لإجراء المعالجات الحرارية فرن كهربائي يعمل حتى درجة الحرارة 1700 °م مزود بعدة أنظمة تسخين، من إنتاج شركة Carbolite الإنكليزية في كلية الهندسة المدنية بجامعة حلب، تم دراسة البنية السطحية وشكل الحبيبات باستعمال مجهر القوة الذرية Nano surf -AFM Microscope في كلية العلوم بجامعة حلب، وقد حدد التدرج الحبيبي وفصلت الاحجام الحبيبية باستخدام جهاز تحديد التدرج الحبيبي ذو المناخل القياسية، صنع شركة Retch طراز (AS.200)، أما بقية التجهيزات المخبرية البسيطة كالزجاجيات والميزان التحليلي وفرن تجفيف فجميعها متوفرة في مختبر الكيمياء الصناعية في كلية الهندسة المدنية بجامعة حلب. أما المواد الكيميائية المستخدمة في عمليات التحضير والتنقية فهي

حدد كل من كثافة الانخلاعات δ ومعامل الإجهاد أو الشد (انفعال الشبكة البلورية ϵ) بالاعتماد على علاقة Debye-Scherer وفق مايلي [19]:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta_{hkl}}$$

حيث β_{hkl} عرض منتصف الشدة لقمة الانعراج الموافقة للمستوي hkl ، ثابت يساوي 0.94 في حال الجسيمات الكروية، λ طول موجة الأشعة السينية يساوي 1.5401 أنغستروم، D حجم الحبيبات البلورية، θ_{hkl} زاوية الانعراج بالراديان الموافقة للمستوي hkl .

كثافة الانخلاعات δ :

$$\delta = \frac{n}{D^2}$$

حيث n هو ثابت يعادل الواحد وذلك بغية الحصول على أدنى قيمة لكثافة الانخلاعات.

معامل الإجهاد أو الشد (انفعال الشبكة البلورية ϵ):

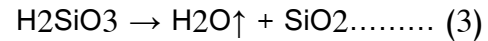
$$\epsilon = \beta \cos \theta / 4$$

حيث: β عرض المنتصف لقمة انعراج الأشعة السينية التابعة للمستوي المحدد وتقاس بالراديان، θ الزاوية الموافقة لقمة انعراج المستوي المحدد مقاسة بالدرجات

تحضير السيليكون ودراسة خواصه

تم تحضير السيليكون من السيلكا المحضرة وفق الخطوات الآتية: تجفيف كل من السيلكا المحضرة وبودرة المغنيزيوم عند الدرجة 105 °م لمدة ساعة لضمان عدم وجود أي رطوبة تؤثر على التفاعل اللاحق، ثم تحضير مزيج من السيلكا المحضرة مع بودرة المغنيزيوم وذلك بحسب الأمثال التفاعلية أي (SiO₂:Mg) (1:2) وطحن المزيج بهاون بشكل جيد لتشكيل مزيج متجانس، ثم معالجة المزيج عند درجات حرارة مختلفة (700-750-800-900) °م لمدة ساعتين، تليها عملية تبريد مزيج التفاعل ثم معالجته بحمض كلور الماء الممدد بنسبة 3:1 ثم بالماء المقطر للتخلص

لتبريد في الفرن. تم في الخطوة اللاحقة معالجة العينة بمحلول حمض كلور الماء الممدد بنسبة 1:1 مع التسخين للدرجة 60 °م لعزل السيليكا (على شكل حمض السيليسيوم H₂SiO₃) عن بقية المركبات المرافقة التي تشكل مركبات منحلة مع حمض كلور الماء، رشحت العينة وغسلت بالماء المقطر حتى التأكد من خلو الرشاحة من شوارد الكلوريد عن طريق استخدام نترات الفضة ككاشف نوعي لشوارد الكلوريد، جففت العينة ثم عولجت حرارياً عند الدرجة 900 °م لمدة 30 دقيقة لينتج شكل بنتيجتها جسيمات من السيلكا SiO₂ ذات لون أبيض وفق المعادلة رقم (3):



تم التأكد من أن زمن المعالجة الحرارية 30 دقيقة كافي من خلال ثبات وزن العينة لأنه وفقاً للمعادلة رقم (3) ستبخر جزيئات الماء المتشكلة وبالتالي سيتناقص وزن العينة، أما عند انتهاء تفاعل التفكك فإن الوزن سيبقى ثابتاً لانتهاء H₂SiO₃ وتحوله إلى SiO₂ الثابت ضمن شروط المعالجة الحرارية حيث حدد مردود السيلكا باستخدام العلاقة:

$$\% \text{ مردود السيلكا المحضرة} = \frac{\text{وزن السيلكا الناتجة}}{\text{وزن النفايات الزجاجية المستخدمة}} \times 100$$

تم تعيين المسافة بين المستويات البلورية المحددة بقرائن ميلر (hkl) بالاعتماد على قانون براغ كمايلي:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$$

حيث: d_{hkl} المسافة بين المستويات البلورية المتوازية وفق الاتجاه hkl ، θ_{hkl} زاوية الانعراج، n رتبة الانعراج، λ طول موجة الأشعة السينية ($\lambda = 1.5401 \text{ \AA}$)، وحسبت المسافة بين المستويات المتوازية بدلالة ثوابت الشبكة البلورية للبنية رباعية الشكل وثوابت الشبكة وفقاً للعلاقة التالية [17]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

والهواء ويُمسح سطح العينة بإبرة ذات رأس صغير من رتبة (نانو متر) ذات حركة ميكانيكية دقيقة حيث يمكن التحكم بسرعة عملية المسح وإبطائها لإعطاء صورة ذات دقة عالية، كما يتيح الجهاز قياس أقطار الحبيبات وارتفاعاتها على السطح.

النتائج

التركيب الكيميائي والطوري للنفايات الزجاجية

بينت نتائج التحليل الكيميائي للنفايات الزجاجية المدروسة في الجدول رقم (1) أنها تحوي على نسبة مرتفعة من ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 الذي يمثل المركب الرئيسي فيها، بالإضافة لوجود أكاسيد أخرى بنسب متفاوتة وهي أكسيد الكالسيوم CaO ، أكسيد المغنيزيوم، أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، أكسيد الحديد Fe_2O_3 ، أكسيد الصوديوم Na_2O ، وأكسيد البوتاسيوم K_2O

من أكسيد المغنيزيوم الناتج والمغنيزيوم غير المتفاعل وبقية المركبات الشائبة Mg_2Si المتشكلة للحصول على السيليكون مع نسبة من السيليكا غير المتفاعلة، أما الخطوة اللاحقة فكانت معالجة السيليكون الناتج بمحلول ممدد من حمض فلور الماء تركيزه 5% للتخلص من السيليكا غير المتفاعلة ورفع نقاوة السيليكون المنتج، في المرحلة الأخيرة غسل السيليكون بالماء المقطر عدة مرات وتجفيفه وحفظه لاجراء الاختبارات اللاحقة (XRD, AFM).

حدد مردود السيليكون بالعلاقة:

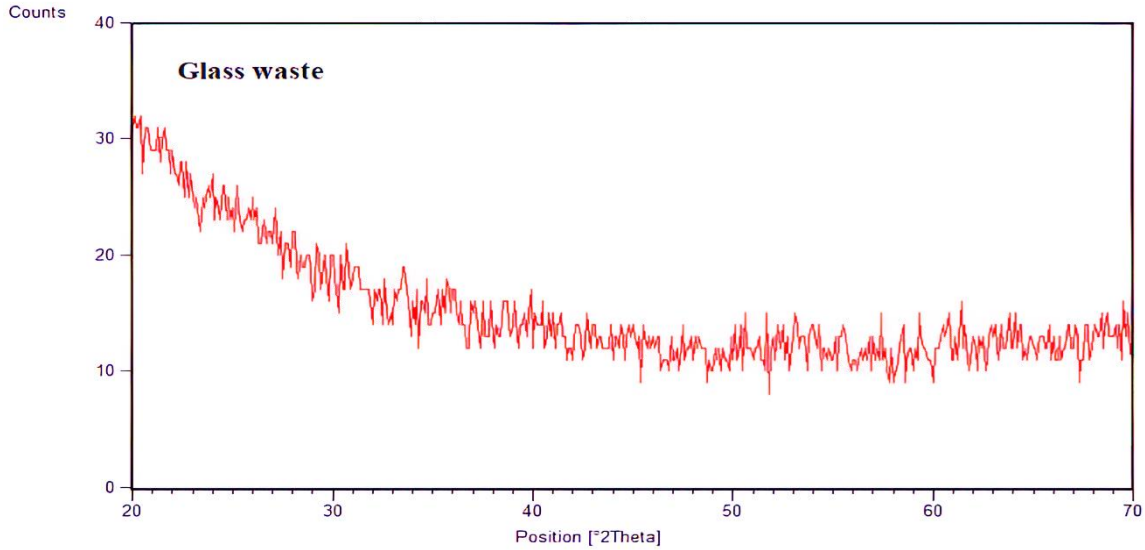
$$\% \text{ مردود السيليكون} = \frac{\text{وزن السيليكون الناتج}}{\text{وزن السيليكا المستخدمة}} \times 100$$

لدراسة البنية السطحية للسيليكا والسيليكون المحضرين تم ضغط كل منهما على شكل قرص بقطر 1سم وسماكة 1 مم باستخدام قالب معدني أسطواني ومكبس هيدروليكي، تثبت العينة في حجرة المسح الضوئي العازلة للضوضاء

الجدول رقم (1) التحليل الكيميائي بتقنية XRF للنفايات للزجاجية المدروسة									
المكون	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Loss on ignition L.O.I الفاقد بالحرق
النسبة (%)	72.45	1.17	0.05	8.41	3.28	0.14	0.12	14.38	0.03

مركب متبلور وإنما يوجد قمة حيود واسعة من حيود الأشعة السينية الإنعراجية XRD.

كما بين طيف حيود الأشعة السينية XRD للنفايات الزجاجية المدروسة في الشكل رقم (1) أنه لا يوجد قمم منسوبة لأي



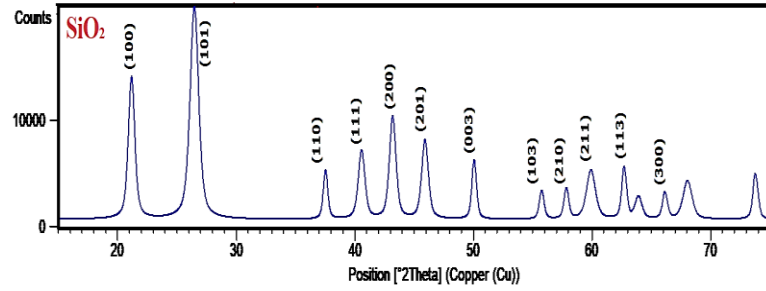
الشكل رقم (1) طيف حيود الأشعة السينية XRD للنفايات الزجاجية المدرو

غير متجانسة وكان مردود السيلكا منخفضاً لم يتجاوز 25% مما يدل على عدم حدوث تفكك تام للشبكة الزجاجية، كذلك تم استبعاد المعالجة الحرارية للمزائج زجاج:هيدروكسيد الصوديوم عند الدرجة حرارة 800° م لأنها أعطت تكتلات غير متجانسة أيضاً (وغير منحلة بحمض كلور الماء) ولم يحصل تفكك تام للشبكة الزجاجية، وعليه فإن تفكيك الشبكة الزجاجية للنفايات الزجاجية المدروسة وتحرير السيلكا يكتفى بنسبة مزج 2:1 وإجراء المعالجة الحرارية عند الدرجة 900° م يبين الشكل رقم (2) مقارنة بين طيف XRD للسيلكا المحضرة مع طيف XRD المرجعي للسيلكا،

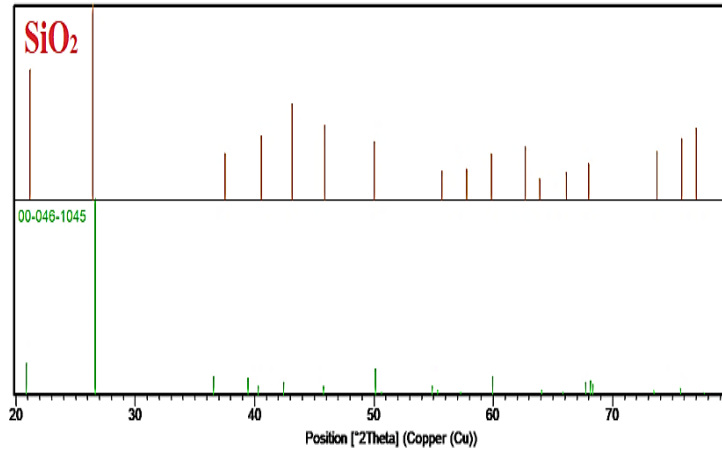
مواصفات السيلكا المحضرة

بلغ مردود السيلكا المحضرة 68%، وبنقاوة تصل إلى 99.5%، وذلك لدى استخدام المزيج زجاج مطحون:هيدروكسيد الصوديوم بنسبتي المزج المقابلة لـ (2:1) و (3:1) والمعالجة الحرارية عند درجتي الحرارة (900 و 1000)° م، وهي درجة نقاوة ممتازة مما يدل على فعالية الطريقة المتبعة في هذا البحث لإنتاج السيلكا وتنافس طرائق التحضير التي تم ذكرها في الجزء النظري للبحث. أما نسبة المزج (1:1) فتم استبعادها لأنها أعطت تكتلات

a
طيف XRD
للسيليكا المحضرة



b
طيف XRD
المحضّر مع قلم الكود
المرجعي للسيليكا



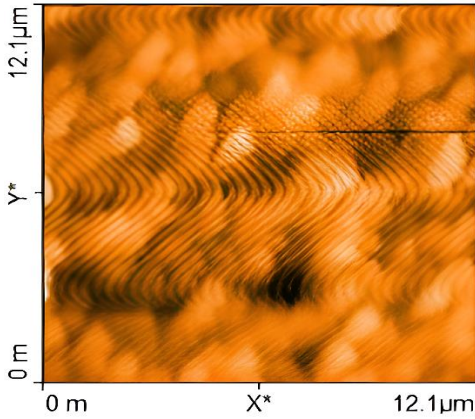
الشكل رقم (1) طيف حيود الأشعة السينية XRD للنفائيات الزجاجية المدروسة

المحضرة المأخوذة من زوايا مختلفة ووفقاً لبرنامج Nanosurf بأن السيليكا الناتجة كانت على شكل أنابيب نانوية وكانت خشونة السطح Sa تعادل 78 نانومتر كما هو موضح بالشكل رقم (3).

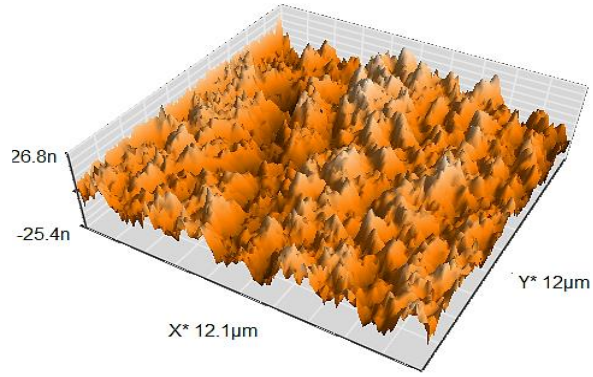
أما نتائج قياس كل من مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكا المحضرة فقد رتبت في الجدول رقم (2). كما دلت نتائج التحليل بمجهر القوة الذرية AFM من خلال الصور ثنائية وثلاثية الأبعاد لسطح عينة السيليكا

الجدول رقم (2) مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكا المحضرة

$2\theta^\circ$	hkl	d (Å)	مقياس التبلور D(nm)	كثافة الانخلاعات δ 10^{15} (lines. m ⁻²)	انفعال الشبكة البلورية ϵ (10^{-4} line s ⁻² . m ⁻⁴)	β°_{hkl}	العينة
26.452	101	3.369	9.8	10.4	35.72	0.8423	SiO ₂



a صورة ثنائية البعد للسليكا المحضرة



b صورة ثلاثية البعد للسليكا المحضرة

الشكل رقم (3) صور مجهر AFM ثنائية وثلاثية الأبعاد لعينة السيليك

لدرجة كبيرة النقاوة التي تم الوصول اليها باستخدام طرائق تحضير السيليكون التي تم ذكرها في المقدمة النظرية، وقد أثرت درجة حرارة المعالجة بمرود التفاعل بشكل واضح كما يبينه الجدول رقم (3)،

مواصفات السيليكون المحضر

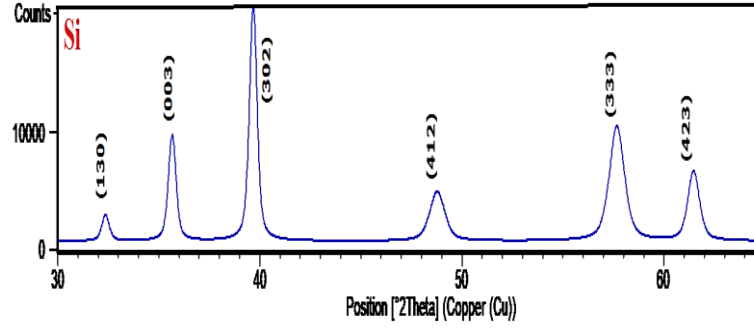
كان السيليكون الناتج بعد عملية التنقية على شكل بودرة ذات لون بني غامق وبنقاوة تصل إلى 99% مما يؤكد فعالية الطريقة المتبعة في هذا البحث واعطت نتيجة تماثل

الجدول رقم (3) تأثير درجة حرارة المعالجة على مرود السيليكون الناتج				
900	800	750	700	درجة حرارة المعالجة °C
%89	%91	%84	%67	المرود %

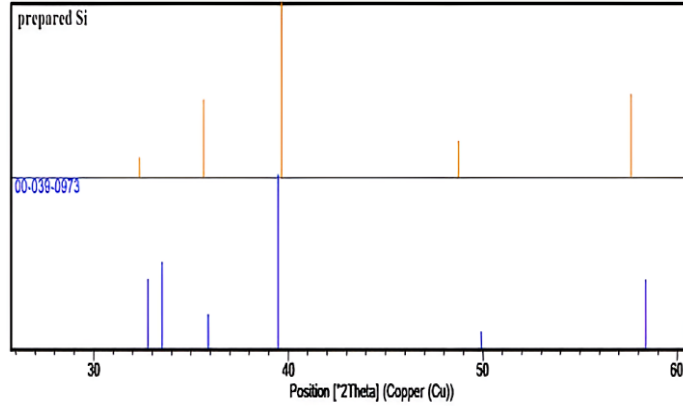
لبنية السيليكون النقي المحضر مخبرياً مع طيف XRD المرجعي للسيليكون ويلاحظ التوافق التام بين قمم طيف السيليكون المحضر البطاقة المرجعية رقم 0937-039-100،

فقد كان المرود ضعيفاً لدى المعالجة عند الدرجة 700°م حوالي 67% أما عند الدرجة 800°م ارتفع المرود إلى 91% وهو المرود الأفضل، انخفض المرود عند الدرجة 900°م إلى 89%. يبين الشكل رقم (4) طيف XRD

a
طيف XRD للسيليكون
المحضر



b
طيف XRD للسيليكون
المحضر مع قيم الكود
المرجعي للسيليكون

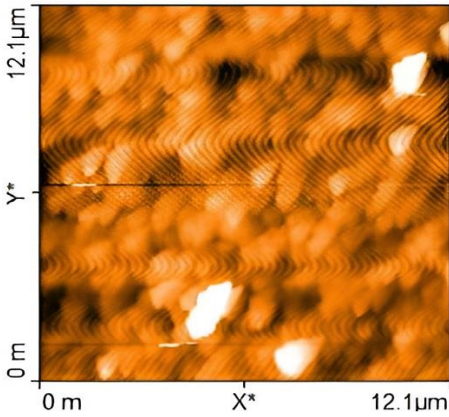


الشكل رقم (4) طيف XRD لبنية السيليكون النقي المحضر والكود المرجعي

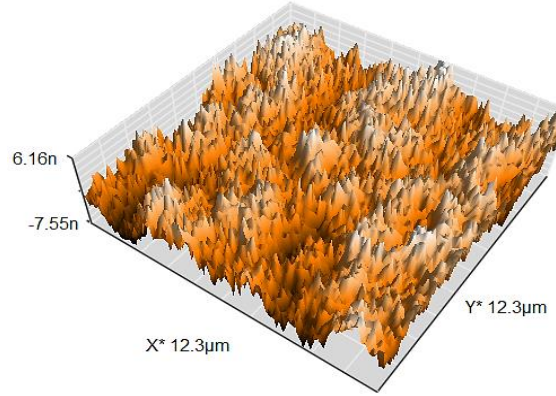
السيليكون المحضر المأخوذة من زوايا مختلفة ووفقاً
لبرنامج Nanosurf بأن السيليكون الناتج كان على شكل
أنابيب نانوية وكانت خشونة السطح Sa تساوي 286
نانومتر كما هو موضح بالشكل رقم (5).

ويوضح الجدول رقم (4) نتائج قياس كل من مقياس التبلور
وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكون
المحضر. كما دلت نتائج التحليل بمجهر القوة الذرية
AFM من خلال الصور ثنائية وثلاثية الأبعاد لسطح عينة

الجدول رقم (4) مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكون المحضر							
العينة	β hkl	انفعال الشبكة البلورية ϵ (10-4 line s ⁻² . m ⁻⁴)	كثافة الانخلاعات δ 1014 (lines. m ⁻²)	مقياس التبلور D(nm)	d (Å°)	hkl	2 θ
Si	0.4212	10.37	8.032	35.282	2.273	302	39.642



a صورة ثنائية البعد للسيليكون المحضر



b صورة ثلاثية البعد للسيليكون المحضر

الشكل رقم (5) صور مجهر AFM ثنائية وثلاثية الأبعاد لعينة السيليكون

التحليل الكيميائي للسيليكا المحضرة على كفاءة الطريقة المتبعة في عزل السيليكا لكون SiO_2 يتميز عن بقية الأكاسيد الأخرى الداخلة في تركيب الزجاج بكونه لا ينحل في حمض كلور الماء المركز أو بقية الحموض الأخرى، وإن الشوائب المتبقية هي من مرتبة الأثر وتأثيرها شبه معدوم على مردود تحضير السيليكون في المرحلة اللاحقة، ولدى المقارنة مع طرائق أخرى لفصل السيليكا سواء من الرمل الكوارتزي أو رماد المخلفات الزراعية [16-17]. فإن الطريقة المتبعة في هذا البحث تعتمد نفس المبدأ العام في الفصل إلا أن النفايات الزجاجية متوفرة بدرجة أكبر من رماد المخلفات الزراعية، وإن الحصول على رماد المخلفات الزراعية يعني القيام بمرحلة تكنولوجية إضافية وهي المعالجة الحرارية للمخلفات الزراعية أولاً، إضافة لذلك فإن طحن المخلفات الزجاجية أسهل من طحن الرمل الكوارتزي. وهذه العوامل تمنح هذه الطريقة درجة معتبرة من الأفضلية. لدى المقارنة بين طيف XRD للسيليكا المحضرة وطيف XRD المرجعي في الشكل رقم (2) يلاحظ التوافق التام بين قمم طيف السيليكا المحضرة والكود المرجعي رقم 1045-046. وهذا يدل أيضاً على نقاوة السيليكا المحضرة ويتفق مع التحليل الكيميائي ونسبة النقاوة التي تم الحصول

المناقشة

أثبت التحليل الكيميائي بتقنية XRF للنفايات الزجاجية المدروسة أنها تحوي على نسبة مرتفعة من ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 72.45% وهذا عائد لكونه يمثل أحد الأكاسيد الحمضية الرئيسية للشبكة الزجاجية وكذلك الأمر بالنسبة لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، بينما يعتبر أكسيد الصوديوم Na_2O الذي بلغت نسبة تواجده 14.38% من الأكاسيد القلوية المساعدة على الصهر والتي تعتبر مكوناً رئيسياً للزجاج أيضاً، أما أكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد المغنيزيوم MgO فهي من المواد المثبتة للشبكة الزجاجية، وإن نسبة الفاقد بالحرق (LOI) كانت شبه معدومة لأن الزجاج عبارة عن مجموعة من الأكاسيد المرتبطة مع بعضها الآخر نتيجة تطبيق درجات حرارة عالية لتشكل طور زجاجي غير متبلور وهذا ما أكده طيف الأشعة السينية الإنعراجية XRD في الشكل رقم (1) الذي لم يحتوي على أي قمم تشير لوجود مركب متبلور. بمقارنة التركيب الكيميائي للزجاج المستخدم مع التركيب الكيميائي للأنواع العالمية من الزجاج يمكن استنتاج بأن عينة النفايات الزجاجية المستعملة هي من نوع الزجاج المسطح المتميز بمتانة ميكانيكية عالية وشفافية مرتفعة [20-21]. دلت نتائج



الشكل رقم (6) مراحل تحضير السليكا النانوية والسيلكون النانوي في هذه الدراسة

الاستنتاجات

يمكن تحضير السليكا النانوية من النفايات الزجاجية وبمردود مرتفع وصل حتى 68% وذلك بمعالجة النفايات الزجاجية المطحونة بهيدروكسيد الصوديوم الذي يلعب دور مادة صاهرة ومفككة للشبكة الزجاجية ضمن فرن ورفع درجة الحرارة حتى 900°م ثم عزل السليكا النانوية النقية عن طريق المعالجة بحمض كلور الماء ثم الغسيل بالماء المقطر والتجفيف، حيث تم الحصول على بنى نانوية تم اثباتها بالصور ثنائية وثلاثية الأبعاد الملتقطة بواسطة مجهر القوة الذرية AFM. بلغ مردود السيلكون في هذا البحث حوالي 94%، ودلت نتائج دراسة البنية السطحية بواسطة مجهر القوة الذرية AFM للسيلكون المحضر على تشكل بنى نانوية وبلغت قيمة خشونة السطح Ra 286 نانومتر نوصي بمتابعة الأبحاث حول إجراء تطبيقات مباشرة لكل من السيلكون والسليكا النانوية التي تم تحضيرها في هذا البحث والمقارنة مع المنتجات المستوردة المحضرة من نفس المواد، ونوصي بمتابعة البحث باستخدام أنواع من النفايات الصناعية والمواد الخام الطبيعية التي لم تدرس بعد خصوصاً وأنها متوفرة في أراضي الجمهورية العربية السورية ويتنوع كبير.

عليها. كما دلت نتائج التحليل بمجهر القوة الذرية AFM لسطح عينة السليكا المحضرة على تجانس سطح العينة والحصول على بنى نانوية. كان مردود السيلكون المحضر ضعيفاً لدى المعالجة عند الدرجة 700°م حوالي 67% وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة التي تم الإشارة إليها، أما عند الدرجة 800°م ارتفع المردود إلى 91% وهو المردود الأفضل، يعود الانخفاض بالمردود بعد هذه الدرجة لتشكيل نواتج ثانوية نتيجة لتفاعل السيلكون الناتج مع الأكسجين أو مع المغنيزيوم، لذا فمن غير المجدي إجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من 800°م، تجدر الإشارة إلى أن عينة السيلكون تخضع للتقية بحمض كلور الماء ثم بحمض فلور الماء وبالتالي جميع المركبات الثانوية المحتمل تشكلها التي تم ذكرها بالقسم النظري لهذا البحث أو المواد الأولية غير المتفاعلة ستزال عن طريق المعالجة الحمضية التي تم اجراءها، وإن انخفاض المردود أو ارتفاعه لا يعني عدم نقاء العينة وإنما انخفاض المردود عند درجة حرارة أعلى من 800°م ناتج عن التفاعل بين السيلكون ونواتج التفاعل الأخرى لإعطاء مركبات قابلة للانحلال بالحموض المستخدمة في التقية، وبالتالي تتخفف كمية السيلكون المتبقي وتسبب انخفاض المردود وهذا يتوافق مع المراجع الموضحة بالقسم النظري من هذا البحث. إن التوافق التام بين قمم طيف XRD للسيلكون المحضر والكود المرجعي رقم 100-039-0937 في الشكل رقم (4) يدل على النقاوة العالية للسيلكون المحضر في هذا البحث وعدم وجود شوائب أخرى دليل على أن المعالجة الكيميائية اللاحقة للسيلكون بالحموض المذكورة ذات فعالية كبيرة في عزل أي مركبات ثانوية محتمل تواجدها عند تحضير السيلكون بهذه الطريقة. وتم تعزيز هذه النتيجة من خلال نتائج صور مجهر القوة الذرية AFM في الشكل رقم (5) الذي أثبت وجود بنى نانوية متجانسة للسيلكون المحضر. يبين الشكل رقم (6) مراحل العمل في هذه الدراسة.

- المراجع
11. Yan F, Jiang J, Chen X, Tian S, Li K. Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl_4 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014 Jul 17;53(30):11884–90.
 12. Al-Abboodi SMThahab, Al-Shaibani EJA, Alrubai Enassa. Preparation and Characterization of Nano silica Prepared by Different Precipitation Methods. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020 Dec 10;978:012031.
 13. Bernardis S. Engineering impurity behavior on the micron-scale in metallurgical-grade silicon production [Doctoral Theses]. [Massachusetts Institute of Technology]; 2012. P122
 14. Farirai F, Ozonoh M, Aniokete TC, Eterigho-Ikelegbe O, Mupa M, Zeyi B, et al. Methods of extracting silica and silicon from agricultural waste ashes and application of the produced silicon in solar cells: a mini-review. *International Journal of Sustainable Engineering*. 2020 Mar 18;14(1):57–78.
 15. Wiik K. Kinetics of reactions between silica and carbon [Internet]. ntnuopen.ntnu.no. 1990 [cited 2023 Sep 16]. Available from: <http://hdl.handle.net/11250/2396774>
 16. Azam Rasouli, M.G. Tsoutsouva, Safarian J, Tranell G. Kinetics of Magnesiothermic Reduction of Natural Quartz. *Materials*. 2022 Sep 21;15(19):6535–5.
 17. Zhang Z, Wang J, Liu L, Shen B. Preparation and characterization of glass-ceramics via co-sintering of coal fly ash and oil shale ash-derived amorphous slag. 2019 Nov 1;45(16):20058–65.
 18. KOVACEC, M.; PILIPOVIC, A.; STEFANIC, N. Impact of glass cullet on the consumption of energy and environment in the production of glass packaging material. *Recent Researches in Chemistry, Biology, Environment, and Culture*. Monteux, Switzerland, 2011.
 19. C. Battaglia, A. Cuevas, S. De Wolf, High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives, *Energy Environ. Science*. 9 (5) (2016) 1552–1576.
 20. N. Karpukhina, R.G. Hill, R.V. Law Crystallisation in oxide glasses - a tutorial review *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014), pp. 2174–2186
 21. Pei F, Zhu G, Li P, Guo H, Yang P. Effects of CaF_2 on the sintering and crystallisation of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Ceramics International* [Internet]. 2020 Aug 1 [cited 2023 Jun 13];46(11, Part A):17825–35.
 1. Juenger MCG, Ostertag CP. Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles. *Cement and Concrete Research*. 2004 Aug;34(8):1389–402.
 2. Mammeri, F., Rozes, L., Sanchez, C. et al. Mechanical Properties of SiO_2 -PMMA Based Hybrid Organic-Inorganic Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 413–417 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1020789602816>.
 3. Luo Z, Cai X, Hong RY, Wang LS, Feng WG. Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU. *Chemical Engineering Journal*. 2012 Apr;187:357–66..
 4. Oki Muraza, Rebrov EV, Tetyana Khimyak, Brian, Kooyman PJ, Lafont U, et al. Mesoporous silica films as catalyst support for microstructured reactors: Preparation and characterization. *Chemical Engineering Journal*. 2008 Jan 15;135:S99–103.
 5. Yang X, Huang C, Fu Z, Song H, Liao S, Su Y, et al. An effective Pd-promoted gold catalyst supported on mesoporous silica particles for the oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013 Aug;140-141:419–25..
 6. Al-Azzawi OM, Hofmann CM, Baker GA, Baker SN. Nanosilica-supported polyethoxyamines as low-cost, reversible carbon dioxide sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012 Nov;385(1):154–9.
 7. Zhang H, Zhao X, Ding X, Lei H, Chen X, An D, et al. A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk. *Bioresource Technology*. 2010 Feb;101(4):1263–7.
 8. Gielen D, Boshell F, Saygin D, Bazilian MD, Wagner N, Gorini R. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews* [Internet]. 2019;24(24):38–50. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X19300082>
 9. Kumar M. Social, Economic, and Environmental Impacts of Renewable Energy Resources. *Wind Solar Hybrid Renewable Energy System* [Internet]. 2020 Jan 21.
 10. Shahsavari A, Akbari M. Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018 Jul;90(90):275–91.

التمويل: جامعة حلب
مساهمات المؤلفين: قام المؤلف عبدالرزاق حمال بجميع
مراحل العمل
تضارب المصالح: "يعلن المؤلف أنه ليس لديه أي مصالح
متضاربة".
توافر البيانات والمواد: "جميع البيانات متوفرة في النص
الرئيسي".