

Preparation of Nano-silica and Nano-silicone from Glass Wastes

Abdulrazzaq A. Hammal

Department of Basic Science, College of Electrical Engineering, Aleppo University, Aleppo, Syria

تحضير السيلكا النانوية والسيليكون النانوي من

النفايات الزجاجية

عبدالرزاق علي حمال

قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الكهربائية، جامعة حلب، حلب، سوريا



LINK الرابط	RECEIVED الاستقبال	ACCEPTED القبول	PUBLISHED ONLINE النشر الإلكتروني	ASSIGNED TO AN ISSUE الإحالة لعدد
https://doi.org/10.37575/b/sci/230059	02/11/2023	07/02/2024	07/02/2024	01/06/2024
NO. OF WORDS عدد الكلمات	NO. OF PAGES عدد الصفحات	YEAR سنة العدد	VOLUME رقم المجلد	ISSUE رقم العدد
4759	6	2024	25	1

ABSTRACT

In this research, silica and silicon were prepared using glass waste. The preparation process consisted of several stages that started with the collection of crushed glass samples, treating them physically (grinding and granular sorting) and mixing granulated crushed glass with NaOH at ratios of 1:1, 1:2 and 1:3. In a laboratory furnace, treatment at different temperatures (800, 900 and 1000 °C) was performed. Then, the sample was treated with diluted HCl (1:1) with heating to 60 °C to isolate the silica; after that, it was treated at 900 °C for 30 min to form SiO₂ nanoparticles with a yield of 68% and a purity of up to 99.5%. The resulting silica (SiO₂) was characterised by XRD and AFM techniques. Results from the two- and three-dimensional images captured by AFM showed the formation of silica nanotubes with a surface roughness (Ra) of 78 nm. Silicon nanoparticles were prepared from silica by mixing it with magnesium at a ratio of 1:2. The mixture was then treated at different temperatures (700, 750, 800 and 900 °C), treated with HCl, treated with HF to get rid of the secondary compounds and heated to 800 °C to obtain silicon with a yield of 90%. Analysis using XRD and AFM techniques proved the formation of silicon nanostructure with an Ra of 286 nm.

المخلص

تم في هذا البحث تحضير كل من السيلكا والسيليكون بالحجم النانوي بالاستفادة من النفايات الزجاجية، شملت عملية التحضير عدة مراحل متسلسلة بدأت بجمع عينات من الزجاج المكسر ومعالجتها فيزيائياً (طحن، فرز حبيبي)، مزج الزجاج المطحون مع NaOH بالنسب الآتية (1:1)، (2:1)، (3:1)، ثم أجريت معالجة حرارية ضمن فرن 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 بنية 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 المتقطعة بواسطة AFM تشكل أنابيب نانوية من السيلكا وكانت قيمة خشونة السطح Ra تساوي 78 نانومتر. كما تم تحضير السيليكون النانوي من السيلكا بمزجها مع المغنيزيوم بنسبة (1:2) (SiO₂:Mg): ثم المعالجة عند درجات حرارة مختلفة (700-750-800-900)°م لمدة ساعتين، تليها معالجة بـ HCl ثم بمحلول HF تركيزه 5% للتخلص من المركبات النانوية والحصول على السيليكون 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 التحليل بتقنية XRD، AFM تشكل بنية نانوية من السيليكون وكانت خشونة السطح Ra تساوي 286 نانومتر.

KEYWORDS

الكلمات المفاتيحية

glass, industrial waste, magnesiothermic reduction, nanotechnology, silica, silicon

الإرجاع المغنيزي، الزجاج، السيلكا، السيليكون، تقنية النانو، نفايات صناعية

CITATION

الإحالة

Hammal, A.A. (2024). Tahdir alsaylka alnaanawiat walsiyllkun alnaanawii min alzujaat 'Preparation of nano-silica and nano-silicone from glass wastes'. *Scientific Journal of King Faisal University: Basic and Applied Sciences*, 25(1), 35–40. DOI: 10.37575/b/sci/230059 [in Arabic]

حمال، عبدالرزاق علي. (2024). تحضير السيلكا النانوية والسيليكون النانوي من النفايات الزجاجية. *المجلة العلمية لجامعة الملك فيصل: العلوم الأساسية والتطبيقية*, 25(1), 35–40.

1. المقدمة

البخاري، يتفرع عن الطريقتين السابقتين العديد من تقنيات التحضير مثل تقنية الصول –جل (Sol-gel)، الترسيب الكيميائي، التحلل الحراري المائي وغيرها (Gielen *et al.*, 2019; Kumar, 2020).

تعد تقنية الصول –جل (Sol-gel) الطريقة الأكثر شيوعاً في إنتاج السيلكا النانوية، وتصنف ضمن الطرائق الرطبة في التحضير، وتعتمد على التحلل المائي (حلمية) للمادة الأولية ثم البلمرة والتكتيف بوجود وسيط حمضي أو قلوي. تستخدم سيليكات الصوديوم كمادة أولية لإنتاج السيلكا النانوية بهذه الطريقة، وقد أجريت العديد من الدراسات حول إنتاج السيلكا النانوية باستخدام هاليدات السيليكون مثل SiCl₄ أو الكوكسيدات السيليكون مثل رباعي ايتوكسي سيلان Tetraethoxysilane (TEOS) ورباعي ميتوكسي سيلان Tetramethoxysilane (TMOS)، وبالرغم من كونها باهظة الثمن أو لها تأثيرات سمية متفاوتة فإنها تستخدم بشكل واسع لكونها تعطي نوعية ممتازة من السيلكا النانوية من حيث النقاء والتجانس الحجمي للجسيمات الناتجة (Shahsavari and Akbari, 2018).

تم تحضير السيلكا النانوية بطريقة الطور البخاري انطلاقاً من رباعي كلوريد السيليكون (SiCl₄) بوجود ليه الهيدروجين والأكسجين 1800 °م، كما استخدم رباعي ايتوكسي سيلان TEOS في مرحلة لاحقة لسهولة التعامل معه بالمقارنة مع SiCl₄.

وقد تم مؤخراً اقتراح طريقة واعدة لتحضير جسيمات السيلكا النانوية

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 (Juenger and Ostertag, 2004; Mammeri *et al.*, 2003; Luo *et al.*, 2012; Oki *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2013; Al-Azzawi *et al.*, 2012).

تتواجد السيلكا في عدد كبير من المواد المصنعة والخامات الطبيعية والنفايات الصناعية، فهي تشكل نسبة تزيد عن 94% من رماد قشور الأرز، 99-55% من الكوارتز والرمل، 93-99% من الألوفين (خام طبيعي يتكون من سيليكات المغنيزيوم والحديد)، 52-60% من الرماد البركاني، بالإضافة لنسب متباينة في الخامات الغضارية والنفايات الناتجة عن الصناعات الكيميائية المتعددة مثل الرماد المتطاير وغباب الاسمنت والنفايات الزجاجية والركام وغيرها (Zhang *et al.*, 2010).

أجريت دراسات دراسات متعددة لتحضير السيلكا النانوية وتصنف وفقاً لنوعين رئيسيين هما التحضير في الطور الرطب والتحضير في الطور

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.

2. المواد والطرائق

لتحديد التركيب الكيميائي للسليكا والسيليكون المحضرين تم استخدام جهاز التحليل بالأشعة السينية التالقية (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)، فلتر من النيكل Ni، وإشعاع $CuK\alpha$ ، وطول الموجة λ يساوي 1.5405 أنغستروم، يعمل عند (40 كيلو فولط، 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 الجسيمات 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 كما يلي: حمض كلور الماء 36%، هيدروكسيد الصوديوم 98% NaOH، حمض فلور الماء 38% HF بدرجة مغنيزيوم 98% Mg جميع المواد من انتاج شركة Sigma-Aldrich الألمانية.

2.1. طرائق العمل:

2.1.1. 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 $Cu K\alpha_1$ وطول موجة $(\lambda=1.5405\text{Å})$.

2.1.2. استخلاص السليكا النانوية ودراسة مواصفاتها

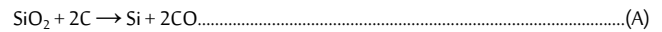
تعتمد طريقة استخلاص السليكا على تفكيك الشبكة الزجاجية باستخدام مادة أو مزيج من مواد صاهرة وبوجود درجة حرارة عالية، لذلك فقد تم مزج الزجاج المطحون مع هيدروكسيد الصوديوم كمادة صاهرة مفككة للشبكة الزجاجية وبعدها نسب مزج وزنية تعادل (1:1) (2:1) (3:1) وهي نسب مزج اختيارية في هذا البحث، ثم وضعت المزائج في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

تم في الخطوة اللاحقة معالجة العينة بمحلول حمض كلور الماء الممدد بنسبة 1:1 مع التسخين للدرجة 60°م لعزل السليكا (على شكل حمض السيليسسيوم H_2SiO_3) عن بقية المركبات المرافقة التي تشكل مركبات منحلّة مع حمض كلور الماء، رشحت العينة وغسلت بالماء المقطر حتى التأكد من

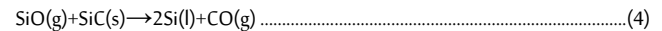
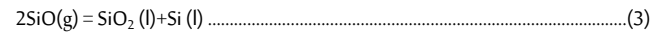
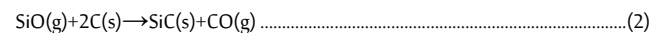
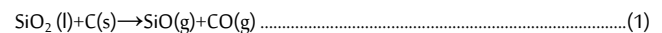
بنقاوة تتجاوز 99% تتضمن التحلل المائي المباشر بين بخار رباعي كلوريد السيليكون $SiCl_4$ وبخار الماء عند درجات حرارة منخفضة تتراوح بين 125-300 °م، حيث يعتبر $SiCl_4$ منتجاً ثانوياً لصناعة البولي سيليكون ويمكن أن يسبب تلوثاً بيئياً شديداً، كما أثبتت الدراسات بأن السليكا النانوية المحضرة بطريقة الطور البخاري ذات درجة نقاء أعلى وسطح نوعي أكبر وجسيماتها أكثر تناسقاً من حيث التوزيع الحجمي الحبيبي من السليكا النانوية المحضرة بالطرائق الرطبة المختلفة (Yan *et al.*, 2014).

استخدمت النفايات الزراعية مثل رماد قشر الأرز في تحضير السليكا النانوية، بحيث تم ترميد قشر الأرز ثم استخراج السليكا بمعالجة الرماد بهيدروكسيد الصوديوم ومتابعة التحضير بتقنية الصول-جل لاعطاء جسيمات نانوية بمقاس أصغر من 25 نانومتر (Al-Abboodi *et al.*, 2020).

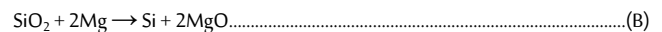
تم تحضير السيليكون Si النقي بتفاعل ارجاع لثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 في الكوارتز باستخدام الكربون كعامل مرجع عند درجة حرارة عالية تصل إلى (1700-2200)°م وفق التفاعل الموضح بالمعادلة A.



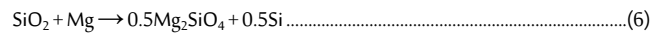
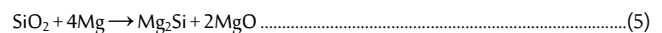
حيث يتم ملء فرن السيليكون التقليدي بمزيج من الكوارتز الصلب وشكل من أشكال الكربون، وعادة ما يكون مزيجاً من الفحم النباتي والفحم الحجري ورقائق الخشب وفحم الكوك، عندما يبدأ الكوارتز بالانصهار يتفاعل مع SiO_2 مع الكربون لتكوين أحادي أكسيد السيليكون SiO وأحادي أكسيد الكربون CO كما في المعادلة رقم 1، يتفاعل أحادي أكسيد السيليكون بعد ذلك مع الكربون لتكوين كربيد السيليكون SiC وأول أكسيد الكربون المعادلة رقم 2، أو يمكن أن يتكثف أحادي أكسيد السيليكون لتكوين الكوارتز السائل والسيليكون $Si(l)$ المعادلة رقم 3، يمكن أن يتفاعل أول أكسيد السيليكون أيضاً مع كربيد السيليكون لينتج السيليكون السائل وغاز أحادي أكسيد الكربون المعادلة رقم 4 (Bernardis, 2012; Farirai *et al.*, 2020).



وقد تم استخدام مسحوق المغنيزيوم بدلاً من فحم الكوك كعامل ارجاع الا أن هذا التفاعل يحتاج لدرجة حرارة أقل من التفاعل السابق حوالي 800°م كما في المعادلة B (Azam-Rasouli *et al.*, 2022).



إن مردود التفاعل والنواتج الثانوية تعتمد بشكل كبير على نسبة المزج بين المغنيزيوم و الكوارتز كما في التفاعلات الموضحة بالأرقام 5، 6.



تعتبر النفايات الزجاجية إحدى المصادر الهامة للسليكا 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، وتقلل 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% (Zhang *et al.*, 2019; Kovacec *et al.*, 2011).

تقوم فكرة البحث على جمع عينات من الزجاج المكسر والنفايات الزجاجية ثم إجراء معالجة كيميائية وحرارية لعزل السليكا النقية ثم تحضير السيليكون النانوي من السليكا النقية المعزولة بواسطة الأرجاع باستخدام عنصر المغنيزيوم.

تبرز أهمية البحث لكون كل من السليكا والسيليكون من أهم العناصر

الماء تركيزه 5% للتخلص من السيليكا غير المتفاعلة ورفع نقاوة السيليكون المنتج، في المرحلة الأخيرة غسل السيليكون بالماء المقطر عدة مرات وتجفيفه وحفظه لإجراء 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 1 سم وسماكة 1 مم باستخدام قالب معدني أسطواني ومكبس هيدروليكي، تثبت العينة في حجرة المسح الضوئي العازلة للضوضاء 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.

3. النتائج

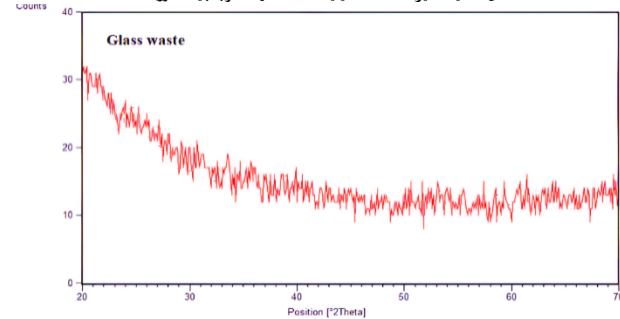
3.1. التركيب الكيميائي والطوري للنفايات الزجاجية:

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 . كما بين طيف حيود الأشعة السينية XRD للنفايات الزجاجية المدروسة في الشكل رقم 1 أنه لا يوجد قمم منسوبة لأي مركب متبلور وإنما يوجد قمة حيود واسعة من حيود الأشعة السينية الإنعراجية XRD.

جدول 1: التحليل الكيميائي بتقنية XRF للنفايات الزجاجية المدروسة

النسبة (%)	المكون
72.45	SiO_2
1.17	Al_2O_3
0.05	Fe_2O_3
8.41	CaO
3.28	MgO
0.14	SO_3
0.12	K_2O
14.38	Na_2O
0.03	الفقد بالحرق

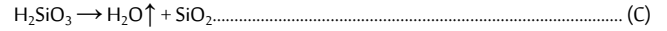
شكل 1: طيف حيود الأشعة السينية XRD للنفايات الزجاجية المدروسة



3.2. مواصفات السيلكا المحضرة:

بلغ مردود السيلكا المحضرة 68%، ونقاوة تصل إلى 99.5%، وذلك لدى استخدام المزيج زجاج مطحون: هيدروكسيد الصوديوم بنسبتي المزج المقابلة ل(2:1) و(3:1) والمعالجة الحرارية عند درجتي الحرارة 900 و1000 °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 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

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 ليتشكل بنتيجتها جسيمات من السيلكا SiO_2 ذات لون أبيض وفق المعادلة C.



تم التأكد من أن زمن المعالجة الحرارية 30 دقيقة كافي من خلال ثبات وزن العينة لأنه وفقاً للمعادلة (C) ستتبخر جزيئات الماء المتشكلة وبالتالي سيتناقص وزن العينة، أما عند انتهاء تفاعل التفكك فإن الوزن سيبقى ثابتاً لانتهاء H_2SiO_3 وتحوله إلى SiO_2 الثابت ضمن شروط المعالجة الحرارية.

حيث حدد مردود السيلكا باستخدام العلاقة:

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

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

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

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:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2/a^2) + (l^2/c^2)$$

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

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

حيث β_{hkl} عرض منتصف الشدة لقمة الانعراج الموافقة للمستوي hkl ، k 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 (Battaglia *et al.*, 2016).

- كثافة الانخلاعات δ :

$$\delta = n/D^2$$

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 (Battaglia *et al.*, 2016).

2.1.3. 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 (1:2) ($\text{SiO}_2:\text{Mg}$) 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 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

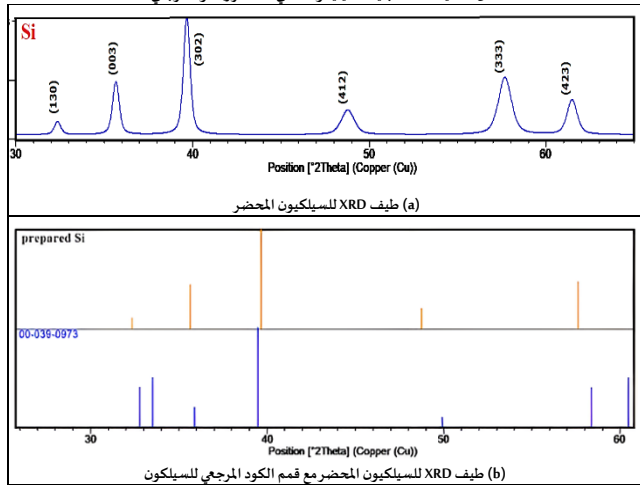
أثرت درجة حرارة المعالجة بمرود التفاعل بشكل واضح كما يبينه الجدول رقم 3، فقد كان المرود ضعيفاً لدى المعالجة عند الدرجة 700°م حوالي 67% أما عند الدرجة 800°م ارتفع المرود إلى 91% وهو المرود الأفضل، انخفض المرود عند الدرجة 900°م إلى 89%. يبين الشكل رقم 3 طيف XRD لبنية السيليكون النقي المحضر مخبرياً مع طيف XRD المرجعي للسيليكون ويلاحظ التوافق التام بين قمم طيف السيليكون المحضر والبطاقة المرجعية رقم \ 00-039-0937، 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 السيليكون المحضر المأخوذة من زوايا مختلفة ووفقاً لبرنامج Nanosurf صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM بأن السيليكون الناتج كان على شكل بني نانوية وكانت خشونة السطح تساوي 286 نانومتر كما هو موضح بالشكلين رقم 4، 5.

جدول 3: تأثير درجة حرارة المعالجة على مرود السيليكون الناتج

درجة حرارة المعالجة °C	700	750	800	900
المرود %	67%	84%	91%	89%

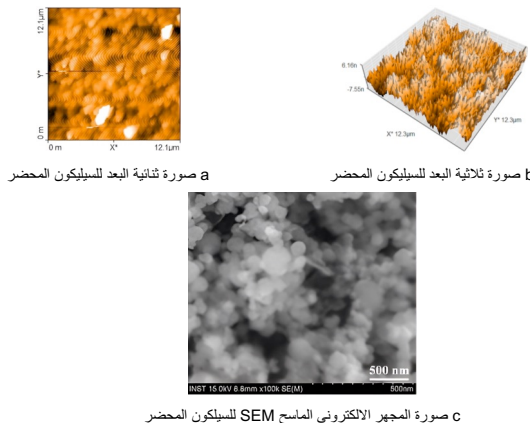
شكل 4: طيف XRD لبنية السيليكون النقي المحضر والكود المرجعي



جدول 4: مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكون المحضر

Si	العينة
0.421	β
10.370	انفعال الشبكة البلورية ($10^{-4} \text{ line } S^{-2} \cdot m^{-3}$)
8.032	كثافة الانخلاعات ($10^{15} \text{ (line } S \cdot m^{-2})$)
35.282	مقياس التبلور D(nm)
2.273	d (Å)
302.000	hkl
39.642	$2\theta^\circ$

شكل 5: صور مجهر AFM ثنائية وثلاثية الأبعاد لعينة السيليكون



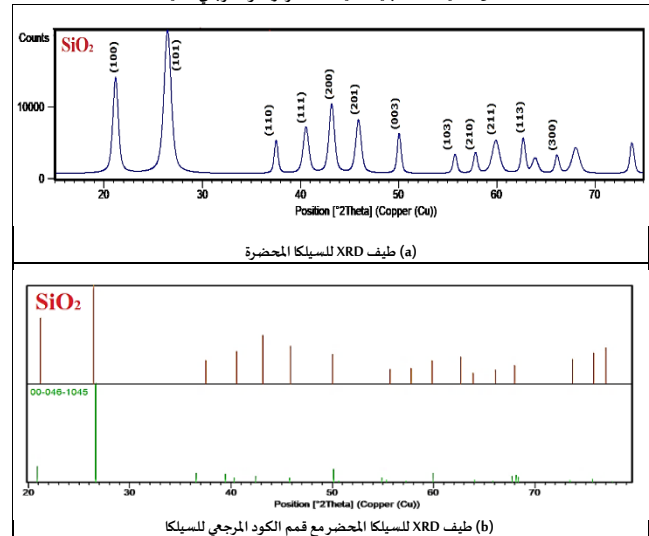
الماء) ولم يحصل تفكك تام للشبكة الزجاجية، وعليه فإن تفكيك الشبكة الزجاجية للنفايات الزجاجية المدروسة وتحرير السيليكا يكتفى بنسبة مزج 2:1 وإجراء المعالجة الحرارية عند الدرجة 900°م.

يبين الشكل رقم 2 مقارنة بين طيف XRD للسيليكا المحضرة مع طيف XRD المرجعي للسيليكا، أما نتائج قياس كل من مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكا المحضرة فقد رتب في الجدول رقم 2.

جدول 2: مقياس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للسيليكا المحضرة

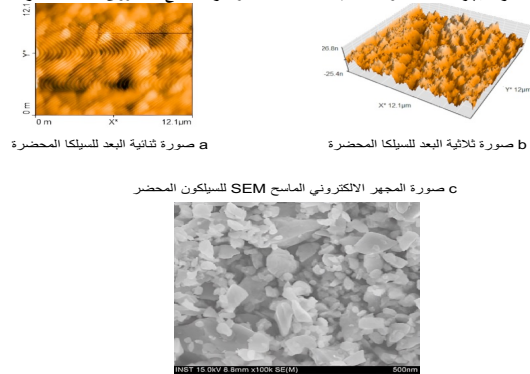
SiO ₂	العينة
0.842	β
35.720	انفعال الشبكة البلورية ($10^{-4} \text{ line } S^{-2} \cdot m^{-3}$)
10.400	كثافة الانخلاعات ($10^{15} \text{ (line } S \cdot m^{-2})$)
9.800	مقياس التبلور D(nm)
3.369	d (Å)
101.000	hkl
26.452	$2\theta^\circ$

شكل 2: طيف XRD لبنية السيليكا المحضرة والكود المرجعي للسيليكا



كما دلت نتائج التحليل بمجهر القوة الذرية AFM من خلال الصور ثنائية وثلاثية الأبعاد لسطح عينة السيليكا المحضرة المأخوذة من زوايا مختلفة ووفقاً لبرنامج Nanosurf وصورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM بأن السيليكا الناتجة كانت على شكل بني نانوية وكانت خشونة السطح تساوي 78 نانومتر كما هو موضح بالشكل رقم 3.

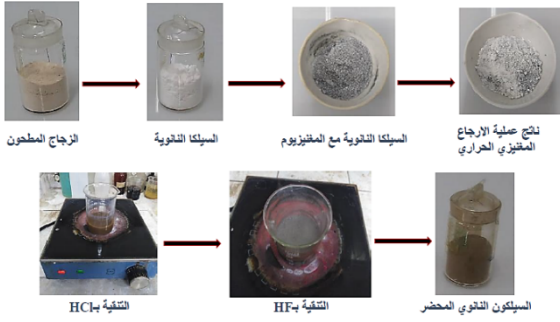
شكل 3: صور مجهر AFM ثنائية وثلاثية الأبعاد لعينة السيليكا وصورة الماسح الإلكتروني SEM للسيليكون المحضر



3.3. 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 لدرجة كبيرة النقاوة التي تم الوصول إليها باستخدام طرائق تحضير السيليكون التي تم ذكرها في المقدمة النظرية، وقد

شكل 6: مراحل تحضير السيلكا النانوية والسيليكون النانوي في هذه الدراسة



نشير إلى أن الطريقة المتبعة في هذا البحث تعتبر منخفضة التكلفة إذا ما قورنت بطرائق التحضير الأخرى في الطور الغازي لعنصر السيليكون انطلاقاً من مركبات السيلان باهظة الثمن، إن المخلفات الزجاجية تختلف من منشأة لأخرى بحسب نوعية الزجاج الذي تقوم بإنتاجه ولا يمكن إضافتها بشكل عشوائي لإعطاء نفس المنتج لاختلاف التركيب الكيميائي فالنفايات الناتجة عن زجاج النوافذ لا تصلح لإنتاج الزجاج المخبري مثلاً.

أما في هذا البحث فلا توجد هذه المشكلة لكون البحث يعمل على استخراج السيلكا من الزجاج مهما كان نوعه وتركيبه وشوائبه، أما عن صعوبات الإنتاج بهذه الطريقة فهي تعدد مراحل التحضير بالرغم من بساطتها.

5. الاستنتاجات

يمكن تحضير السيلكا النانوية من النفايات الزجاجية وبمردود مرتفع يصل إلى 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 السيلكا النانوية النقية عن طريق المعالجة بحمض كلور الماء ثم الغسيل بالماء المقطر والتجفيف، حيث تم الحصول على بنية نانوية تم اثباتها بالصور ثنائية وثلاثية الأبعاد الملتقطة بواسطة مجهر القوة الذرية AFM.

بلغ مردود السيليكون في هذا البحث حوالي 94%، ودلت نتائج دراسة البنية السطحية بواسطة مجهر القوة الذرية AFM للسيليكون المحضر على تشكل بنية نانوية وبلغت قيمة خشونة السطح 286 Ra نانومتر.

نوصي بمتابعة الأبحاث حول إجراء تطبيقات مباشرة لكل من السيليكون والسيلكا 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 وبتنوع كبير.

نبذة عن المؤلف

عبد الرزاق علي حمال

قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الكهربائية، جامعة حلب، حلب، سوريا،
ab.hammal@alepuniv.edu.sy، 00963940957320

د. حمال، سوري، أستاذ الكيمياء الصناعية المشارك، حاصل على الدكتوراه من جامعة حلب في سوريا، كلية العلوم قسم الكيمياء. نشرت عدد من الأبحاث في مجال الكيمياء الصناعية وتقانة النانو في معالجة المياه الصناعية ومياه الصرف الصحي ومياه الشرب والاستفادة من الخامات الطبيعية (الرمال، الغضار، الزيوليت) والنفايات الصناعية في تحضير أغشية سيراميكية خاصة بمعالجة مياه الصرف الكيمائية ومياه الشرب، شاركت بستة مؤتمرات داخل وخارج سورية، وعضو بمنصة ARID للباحثين الناطقين باللغة العربية على مستوى العالم وحاصل على خمسة أوسمة منها.

ORCID :0000-0003-1828-1376

4. 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 بالحرارة (LOI) كانت شبه معدومة لأن الزجاج عبارة عن مجموعة من الأكاسيد المرتبطة مع بعضها الأخر نتيجة لتطبيق درجات حرارة عالية لتشكيل طور زجاجي غير متبلور، وهذا ما أكده طيف حيود الأشعة السينية XRD في الشكل رقم 1.

حيث 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 (Karpukhina et al., 2014; Pei et al., 2020).

دلت نتائج التحليل الكيميائي للسيلكا المحضرة على كفاءة الطريقة المتبعة في عزل السيلكا لكون SiO_2 يتميز عن بقية الأكاسيد الأخرى الداخلة في تركيب الزجاج بكونه لا يذوب 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 السيلكا سواءً من الرمل الكوارتزي أو رماد المخلفات الزراعية، 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 للسيلكا المحضرة وطيف XRD المرجعي في الشكل رقم 2، يلاحظ التوافق التام بين قمم طيف السيلكا المحضرة والكود المرجعي رقم \000-046-1045. وهذا يدل أيضاً على نقاوة السيلكا المحضرة ويتفق مع التحليل الكيميائي ونسبة النقاوة التي تم الحصول عليها. كما دلت نتائج التحليل بمجهر القوة الذرية AFM لسطح عينة السيلكا المحضرة على تجانس سطح العينة والحصول على بنية نانوية.

كان مردود السيليكون 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 السيليكون الناتج مع الأكسجين أو مع المغنيزيوم، لذا فمن غير المجدي إجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من 800°م، تجدر الإشارة إلى أن عينة السيليكون تخضع للتنقية بحمض كلور الماء ثم بحمض فلور الماء وبالتالي جميع المركبات الثانوية المحتملة تشكلها التي تم ذكرها بالقسم النظري لهذا البحث أو المواد الأولية غير المتفاعلة ستزال عن طريق المعالجة الحمضية التي تم إجراؤها، وإن انخفاض المردود أو ارتفاعه لا يعني عدم نقاء العينة وإنما انخفاض المردود عند درجة حرارة أعلى من 800°م ناتج عن التفاعل بين السيليكون ونواتج التفاعل الأخرى لإعطاء مركبات قابلة للانحلال بالحموض المستخدمة في التنقية، وبالتالي تنخفض كمية السيليكون المتبقى وتسبب انخفاض المردود وهذا يتوافق مع المراجع الموضحة بالقسم النظري من هذا البحث.

إن التوافق التام بين قمم طيف XRD للسيليكون المحضر والكود المرجعي رقم \000-039-0937 في الشكل رقم 4 يدل على النقاوة العالية للسيليكون المحضر في هذا البحث وعدم وجود شوائب أخرى دليل على أن المعالجة الكيميائية اللاحقة للسيليكون بالحموض المذكورة ذات فعالية كبيرة في عزل أي مركبات ثانوية محتمل تواجدها عند تحضير السيليكون بهذه الطريقة. وتم تعزيز هذه النتيجة من خلال نتائج صور مجهر القوة الذرية AFM في الشكل رقم 5، وصورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM الذي أثبت وجود بنية نانوية متجانسة للسيليكون المحضر.

يبين الشكل رقم 6 المخطط العام للتحضير في هذه الدراسة.

silica from rice husk. *Bioresource Technology*, **101**(4), 1263–7. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.09.045

Zhang, Z., Wang, J., Liu, L. and Shen, B. (2019). Preparation and characterization of glass-ceramics via co-sintering of coal fly ash and oil shale ash-derived amorphous slag. *Ceramics International*, **45**(16), 20058–65. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.06.269

المراجع

- Al-Abboodi, S.M.T., Al-Shaibani, E.J.A. and Alrubai, E.A. (2020). Preparation and characterization of nano silica prepared by different precipitation methods. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **978**(n/a), 012031. DOI: 10.1088/1757-899X/978/1/012031
- Al-Azzawi, O.M., Hofmann, C.M., Baker, G.A. and Baker, S.N. (2012). Nanosilica-supported polyethoxyamines as low-cost, reversible carbon dioxide sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **385**(1), 154–9. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.001
- Azam-Rasouli, M.G., Tsoutsouva, S.J. and Tranell, G. (2022). Kinetics of Magnesiothermic Reduction of Natural Quartz. *Materials*, **15**(19), 6535. DOI: 10.3390/ma15196535
- Battaglia, C., Cuevas, A. and De Wolf, S. (2016). High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives. *Energy and Environmental Science*, **9**(5), 1552–76. DOI: 10.1039/c5ee03380b
- Bernardis, S. (2012). *Engineering Impurity Behavior on the Micron-scale in Metallurgical-grade Silicon Production*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, United States.
- Farirai, F., Ozonoh, M., Aniokete, T.C., Eterigho-Ikelegbe, O., Mupa, M., Zeyi, B. and Daramola, M.O. (2020). 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*, **14**(1), 57–78. DOI: 10.1080/19397038.2020.1720854
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M.D., Wagner, N. and Gorini, R. (2019). The Role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. *Energy Strategy Reviews*, **24**(24), 38–50. DOI: 10.1016/j.esr.2019.01.006
- Juenger, M.C.G. and Ostertag, C.P. (2004). Alkali–silica reactivity of large silica fume-derived particles. *Cement and Concrete Research*, **34**(8), 1389–402. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.01.001
- Karpukhina, N., Hill, R.G. and Law, R.V. (2014). Crystallisation in oxide glasses—a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, **43**(7), 2174–86. DOI: 10.1039/c3cs60305a
- Kovacec, M., Pilipovic, A. and Stefanic, N. (2011). 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*, **n/a**(n/a), 187–92.
- Kumar, M. (2020). Social, economic and environmental impacts of renewable energy resources. In: K.E. Okedu, A. Tahour and A. Aissaou (eds). *Wind solar hybrid renewable energy system*. London, United Kingdom: IntechOpen Limited. DOI: 10.5772/intechopen.89494
- Luo, Z., Cai, X., Hong, R.Y., Wang, L.S. and Feng, W.G. (2012). Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU. *Chemical Engineering Journal*, **187**(n/a), 357–66. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.098
- Mammeri, F., Rozes, L., Sanchez, C. and Bourhis, E.L. (2003). Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **26**(1-3), 413–7. DOI: 10.1023/A:1020789602816
- Oki M., Rebrov, E.V., Tetyana K., Brian, K.P.J., Lafont, U., M.H.J.M. de Croon and Schouten, J.C. (2008). Mesoporous silica films as catalyst support for microstructured reactors: Preparation and characterization. *Chemical Engineering Journal*, **135**(n/a), S99–S103. DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.023
- Pei, F., Zhu, G., Li, P., Guo, H. and Yang, P. (2020). Effects of CaF₂ on the sintering and crystallisation of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, **46**(11,A), 17825–35. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.089
- Shahsavari, A. and Akbari, M. (2018). Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**(90), 275–91. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.065
- Yan, F., Jiang, J., Chen, X., Tian, S. and Li, K. (2014). Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(30), 11884–90. DOI: 10.1021/ie501759w
- Yang, X., Huang, C., Fu, Z., Song, H., Liao, S., Su, Y. and Li, X. (2013). An effective Pd-promoted gold catalyst supported on mesoporous silica particles for the oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **140**(n/a), 419–25. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.04.029
- Zhang, H., Zhao, X., Ding, X., Lei, H., Chen, X., An, D., Li, Y. and Wang, Z. (2010). A study on the consecutive preparation of D-xylitol and pure superfine